

Université de Montréal

**Préparation de réseaux organiques covalents monocristallins par
polymérisation de composés polynitroso aromatiques**

Par

Daniel Beaudoin

Département de Chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures et postdoctorales

en vue de l'obtention du grade de

Philosophiae Doctor (Ph.D.) en chimie

Novembre 2014

© Daniel Beaudoin, 2014

Université de Montréal

Faculté des études supérieures et postdoctorales

Cette thèse intitulée:

Préparation de réseaux organiques covalents monocristallins par polymérisation
de composés polynitroso aromatiques

Présentée par :

Daniel Beaudoin

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Professeur Richard Giasson, président-rapporteur

Professeur James D. Wuest, directeur de recherche

Professeure Andreaa Schmitzer, membre du jury

Dr. Adrien P. Côté, examinateur externe

Professeur Richard Giasson, représentant du doyen de la FAS

Résumé

La construction modulaire est une stratégie émergente qui permet la fabrication de matériaux ordonnés à l'échelle atomique. Elle consiste en l'association programmée de sous-unités moléculaires via des sites réactifs judicieusement sélectionnés. L'application de cette stratégie a d'ores et déjà produit des matériaux aux propriétés remarquables, notamment les réseaux organiques covalents, dans lesquels des atomes de carbone et d'autres éléments légers sont liés de manière covalente. Bien que des matériaux assemblés par des interactions non-covalentes puissent être préparés sous la forme de monocristaux macroscopiques de cette façon, ceci n'était pas possible dans le cas des réseaux organiques covalents. Afin de pallier cette lacune, nous avons choisi d'étudier des réactions de polymérisation réversibles ayant lieu par un mécanisme d'addition. En effet, l'hypothèse de départ de cette thèse suppose qu'un tel processus émule le phénomène de cristallisation classique – régi par des interactions non-covalentes – et favorise la formation de monocristaux de dimensions importantes. Pour tester la validité de cette hypothèse, nous avons choisi d'étudier la polymérisation des composés polynitroso aromatiques puisque la dimérisation des nitrosoarènes est réversible et procède par addition.

Dans un premier temps, nous avons revu en profondeur la littérature portant sur la dimérisation des nitrosoarènes. À partir des données alors recueillies, nous avons conçu, dans un deuxième temps, une série de composés polynitroso ayant le potentiel de former des réseaux organiques covalents bi- et tridimensionnels. Les paramètres thermodynamiques propres à leur polymérisation ont pu être estimés grâce à l'étude de composés mononitroso modèles. Dans un troisième temps, nous avons synthétisé les divers composés polynitroso visés par notre étude. Pour y parvenir, nous avons eu à développer une nouvelle méthodologie de synthèse des poly(*N*-arylhydroxylamines) – les précurseurs directs aux composés polynitroso. Dans un quatrième temps, nous avons étudié la polymérisation des composés polynitroso. En dépit de difficultés d'ordre pratique causées par la polymérisation spontanée de ces composés, nous avons pu identifier les conditions propices à leur polymérisation en

réseaux organiques covalents hautement cristallins. Plusieurs nouveaux réseaux covalents tridimensionnels ont ainsi été produits sous la forme de monocristaux de dimensions variant entre 30 μm et 500 μm , confirmant la validité de notre hypothèse de départ. Il a par conséquent été possible de résoudre la structure de ces cristaux par diffraction de rayons X sur monocristal, ce qui n'avait jamais été possible dans le passé pour ce genre de matériau. Ces cristaux sont remarquablement uniformes et les polymères qui les composent ont des masses moléculaires extrêmement élevées (10^{14} - 10^{17} g/mol). Toutefois, la polymérisation de la majorité des composés polynitroso étudiés a plutôt conduit à des solides amorphes ou à des solides cristallins constitués de la forme monomérique de ces composés. D'autres composés nitroso modèles ont alors été préparés afin d'expliquer ce comportement, et des hypothèses ont été émises à partir des données alors recueillies. Enfin, les structures de plusieurs composés polynitroso ayant cristallisé sous une forme monomérique ont été analysés en détails par diffraction des rayons X.

Notre stratégie, qui consiste en l'utilisation de monomères ayant la capacité de polymériser spontanément par un processus d'addition réversible, semble donc prometteuse pour obtenir de nouveaux réseaux covalents monocristallins à partir de composés polynitroso ou d'autres monomères de nature similaire. De plus, les résultats présentés au cours de cette thèse établissent un lien entre la science des polymères et la chimie supramoléculaire, en illustrant comment des structures ordonnées, covalentes ou non covalentes, peuvent toutes deux être construites de façon prévisible.

Mots clés : Réseaux organiques covalents, composés polynitroso, azodioxydes, nitrosoarènes, polymérisation, dimérisation, construction modulaire, monocristaux, cristallographie, poly(*N*-arylhydroxylamines).

Abstract

Modular construction is an emerging strategy that allows the preparation of materials ordered at the atomic scale. It consists of the programmed assembly of molecular subunits that interact via properly selected reactive sites. The application of this strategy has already produced materials with remarkable properties: in particular, covalent organic networks in which carbon and other light atoms are linked by covalent bonds. Although materials assembled by non-covalent interactions can be prepared in the form of macroscopic single crystals in this manner, this was not possible in the case of covalent organic networks. To fill this gap, we chose to study reversible polymerization reactions taking place by an addition mechanism. Indeed, the initial hypothesis of this thesis assumes that such a process emulates the classic phenomenon of crystallization – governed by non-covalent interactions – and thus favors the formation of single crystals of large dimensions. To test the validity of this hypothesis, we opted to study the polymerization of polynitroso compounds since the dimerization of nitrosoarenes is reversible and proceeds by addition.

We began by thoroughly reviewing the literature on the dimerization of nitrosoarenes. Drawing on this mass of data, we then designed a series of polynitroso compounds with the potential to form organic two- and three-dimensional covalent organic networks. The thermodynamic parameters associated with their polymerization were estimated through the study of model mononitroso compounds. Afterward, we synthesized the various polynitroso compounds targeted by our study. To achieve this, we had to develop a new methodology for the synthesis of poly (*N*-arylhydroxylamines), the direct precursors to polynitroso compounds. With these compounds in hand, we then studied the polymerization of polynitroso compounds. Despite practical difficulties arising from the spontaneous polymerization of such compounds, we were able to identify favorable conditions for the generation of highly crystalline covalent organic networks. Thus, several new three-dimensional covalent networks were produced as single crystals of sizes ranging between 30 μm and 500 μm , confirming the validity of our hypothesis. It was therefore possible to solve the structure of these crystals by single-crystal

X-ray diffraction, which had never been possible in the past for this kind of material. These crystals are remarkably uniform in sizes and their individual constituent polymer show extremely high molecular weights (10^{14} - 10^{17} g/mol). However, the polymerization of the majority of polynitroso compounds studied leads instead to amorphous solids or crystalline solids consisting of the monomeric form of these compounds. Other model nitroso compounds were prepared in an attempt to explain this behavior, and hypotheses were based on the study of their behavior. Lastly, the structure of several polynitroso compounds that crystallized as monomers were analyzed in detail by X-ray diffraction.

Our strategy, which uses monomers having the ability to polymerize spontaneously by reversible addition, seems promising for the preparation of novel monocrystalline covalent organic networks from polynitroso compounds or other monomers of similar nature. In addition, the results presented in this thesis illustrate how predictably ordered networks, both covalent and non-covalent, can be built using a single modular strategy.

Keywords: Covalent organic networks, polynitroso compounds, azodioxides, nitrosoarenes, polymerization, dimerization, modular construction, single crystal, crystallography, poly(*N*-arylhydroxylamines).

Notes

Certains résultats expérimentaux décrits dans cette thèse ont été obtenus en collaboration avec d'autres chercheurs. Spécifiquement, les études cristallographiques par diffraction des rayons X, tant sur monocristal que sur poudre, ont été réalisées par le Dr. Thierry Maris et les études RMN à l'état solide ont été réalisées par le Dr. Cédric Malveau.

Au cours de la thèse, les représentations des structures moléculaires suivent un schéma de couleur atomique standardisé. Les couleurs employées sont les suivantes : les atomes de carbone en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'azote en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de silicium en jaune et les atomes de germanium en sarcelle.

Table des matières

Chapitre 1. Introduction	1
1.1 De la synthèse chimique à la chimie supramoléculaire	3
1.1.1 Le concept de synthon supramoléculaire	5
1.2 L'ingénierie cristalline	6
1.2.1 Le principe <i>Aufbau</i> de Kitaigorodskii	7
1.2.2 La tectonique moléculaire	10
1.3 De la tectonique moléculaire à la chimie macromoléculaire	13
1.3.1 Les réseaux organiques covalents	15
1.4 Matériaux sous la forme de monocristaux macroscopiques	22
1.5 Objectifs de la thèse	23
Chapitre 2. La dimérisation des nitrosoarènes	26
2.1 Introduction	26
2.2 La structure des nitrosoarènes et des azodioxydes	27
2.2.1 Perspective historique	27
2.2.2 Géométries des nitrosoarènes	30
2.2.3 Géométries des <i>cis</i> -azobenzènedioxydes	32
2.2.4 Géométries des <i>trans</i> -azobenzènedioxydes	33
2.3 Le mécanisme de la dimérisation	35
2.3.1 L'isomérisation <i>cis-trans</i> des azodioxydes	38
2.4 L'effet de la structure sur la dimérisation à l'état solide	39
2.5 La barrière de rotation C–NO comme critère de dimérisation	41
2.6 L'équilibre monomère-dimère en solution	43
2.6.1 Paramètres thermodynamiques	43
2.6.2 L'effet du solvant sur l'équilibre monomère-dimère	48
2.6.3 L'importance de l'encombrement stérique sur l'équilibre monomère-dimère	50
2.6.4 La dimérisation croisée des nitrosoarènes	52
2.7 Dinitroso et polynitrosoarènes	53

2.7.1	Composés dont les groupes nitroso n'interagissent pas entre eux	53
2.7.2	Composés dont les groupes nitroso interagissent de façon intramoléculaire	54
2.7.3	Composés interagissant de façon intermoléculaire.....	56
2.8	Conclusion.....	58
Chapitre 3. Conception des monomères		59
3.1	Introduction	59
3.2	Considérations sur la polymérisation des polynitrosoaryles en réseaux covalents	60
3.2.1	Importance de l'entropie des réactions de cyclisations dans la formation des réseaux covalents	62
3.3	Principaux motifs d'association étudiés	65
3.4	Réseaux anticipés de la polymérisation des composés polynitroso	67
3.4.1	Monomères tétraédriques.....	67
3.4.2	Monomères trigonaux plans.....	74
3.4.3	Monomères rectangulaires plans.....	80
3.4.4	Autres monomères	82
3.5	Conclusion.....	86
Chapitre 4. Synthèse des monomères.....		87
4.1	Introduction	87
4.2	La synthèse des nitrosoarènes : un bref survol de la littérature	88
4.2.1	Nitrosation par substitution électrophile aromatique	88
4.2.2	Nitrosation par substitution électrophile ipso	89
4.2.3	Oxydation des anilines	89
4.2.4	Oxydation des <i>N</i> -arylhydroxylamines	90
4.3	Évaluation des méthodes de synthèse des nitrosoarènes.....	91
4.4	Évaluation des méthodes de synthèse des <i>N</i> -arylhydroxylamines	94
4.4.1	Réduction des nitroarènes	94
4.4.2	Couplage catalytique.....	95
4.5	Développement d'une synthèse des <i>N</i> -arylhydroxylamines	97
4.6	Synthèse du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane	100

4.7	Synthèse des précurseurs à la réaction de couplage	101
4.7.1	Précurseurs aux monomères tétraédriques	101
4.7.2	Précurseurs aux monomères trigonaux plans.....	103
4.7.3	Précurseurs aux monomères rectangulaires plans.....	104
4.7.4	Précurseurs aux monomères d'autres géométries	105
4.8	Synthèse des monomères	107
4.9	Conclusion.....	110
Chapitre 5. Polymérisation des monomères et propriétés des réseaux covalents		111
5.1	Introduction	111
5.2	Polymérisation des monomères tétraédriques	112
5.2.1	Tétrakis(4-nitrosophényl)méthane	112
5.2.2	Tétrakis(4-nitrosophényl)silane, -germane et -adamantane.....	115
5.2.3	Dérivés du biphenyle	118
5.3	Polymérisation des monomères trigonaux plans.....	118
5.4	Sur la nécessité de prévenir la formation d'azodioxydes <i>cis</i>	120
5.5	Polymérisation des autres monomères plans.....	122
5.6	Polymérisation des monomères dérivés du bis(mésityle) et de l'indénofluorène	125
5.7	Étude de composés dinitroso modèles	126
5.8	Sommaire de l'association des composés di- et polynitroso.....	131
5.9	Structure des réseaux covalents NPN-1 à NPN-4	133
5.9.1	Diffraction des rayons X sur monocristal	133
5.9.2	Diffraction des rayons X sur poudre	140
5.9.3	Spectroscopie IR et RMN à l'état solide.....	141
5.9.4	Analyses thermogravimétriques.....	145
5.9.5	Origine de la morphologie des cristaux	147
5.9.6	Distribution de la masse molaire.....	148
5.10	Évacuation des solvants invités du NPN-1(PhH).....	151
5.11	Copolymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane avec le tétrakis(4-nitrosophényl)silane.....	154
5.12	Conclusion	156

Chapitre 6. Structure des composés nitroso à l'état cristallin	158
6.1 Introduction	158
6.2 Nitrosoarènes : interactions faibles à l'état cristallin	159
6.3 Structure cristalline du mononitrosoarène 3.15	163
6.4 Structure cristalline du composé dinitroso 5.12	165
6.5 Structure cristalline du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane	168
6.6 Structure cristalline du tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane	171
6.7 Structure cristalline du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène	175
6.7.1 Cristaux tricliniques (solvate du benzène)	175
6.7.2 Cristaux monocliniques (solvate du chloroforme)	178
6.8 Conclusion	182
Chapitre 7. Conclusions et perspectives	183
7.1 Retour sur la thèse	183
7.2 Perspectives futures	186
Chapitre 8. Partie expérimentale	193
8.1 Informations générales	193
8.2 Instrumentation	194
8.3 Réactifs	194
8.4 Diffraction des rayons X sur monocristal	195
8.5 Diffraction des rayons X sur poudre	196
8.6 Modélisations moléculaires	196
Bibliographie	197
Annexe 1. Experimental Section	I

Liste des tableaux

Tableau 2.1. Détails des structures des nitrosoarènes.....	31
Tableau 2.2. Détails des structures des <i>cis</i> -azobenzènedioxydes.	32
Tableau 2.3. Détails des structures des <i>trans</i> -azobenzènedioxydes.	34
Tableau 2.4. Forme à l'état solide des nitrosobenzènes monosubstitués simples	40
Tableau 2.5. Paramètres thermodynamiques d'activation pour la rotation autour de la liaison C–NO de nitrosoarènes.	42
Tableau 2.6. Paramètres thermodynamiques à l'état fondamental pour la dissociation d'azodioxydes en nitrosoarènes.	44
Tableau 2.7. Paramètres thermodynamiques à l'état de transition pour la dissociation des azodioxybenzènes.	46
Tableau 2.8. Effet du solvant sur les constantes d'équilibre associées à la dissociation des azodioxybenzènes en solution.....	49
Tableau 2.9. Paramètres thermodynamiques associés à la dissociation d'azodioxydes cycliques en solution.....	50
Tableau 3.1. Différences d'entropie associées à des réactions hypothétiques	63
Tableau 3.2. Nombres d'unités de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane dans une série de fragments de réseaux diamantoïdes ainsi que les paramètres thermodynamiques correspondants à la formation de ces fragments de réseaux.	72
Tableau 3.3. Nombres d'unités de 1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène contenus dans une série de fragments de réseaux en nid d'abeille ainsi que les paramètres thermodynamiques correspondants à la formation de ces fragments de réseaux.	79
Tableau 3.4. Nombres d'unités de tétrakis(4-nitrosophényl)éthylène contenus dans une série de fragments de réseaux Kagome ainsi que les paramètres thermodynamiques correspondants à la formation de ces fragments de réseaux.	81
Tableau 3.5. Nombres d'unités de tétrakis(4-nitrosophényl)éthylène contenus dans une série de fragments de réseaux rectangulaires ainsi que les paramètres thermodynamiques correspondants à la formation de ces fragments de réseaux.	82

Tableau 3.6. Nombres d'unités d'hexakis(4-nitrosophényl)benzène contenus dans une série de fragments de réseaux triangulaires ainsi que les paramètres thermodynamiques correspondants à la formation de ces fragments de réseaux.	83
Tableau 3.7. Nombres de tétrakis(4-nitrosophényl)bismésityle contenus dans une série de fragments de réseaux (10,3)-b ainsi que les paramètres thermodynamiques correspondants à la formation de ces fragments de réseaux.	85
Tableau 4.1: Couplage d'halogénoarènes avec TeocNHOTBS et déprotection subséquente conduisant aux <i>N</i> -arylhydroxylamines.	98
Tableau 4.2. Couplage des bromures d'aryles avec TeocNHOTBS et déprotection subséquente conduisant aux poly(<i>N</i> -arylhydroxylamines) 4.46	108
Tableau 5.1. Résultats partiels de l'étude de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane.	112
Tableau 5.2. Polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)silane, du tétrakis(4-nitrosophényl)germane et du 1,3,5,7-tétrakis(4-nitrosophényl)adamantane.	115
Tableau 5.3. Composition des solides isolés lors de la cristallisation de tous les composés nitroso étudiés dans le cadre de cette thèse.	132
Tableau 5.4. Données cristallographiques des réseaux covalents NPN-1 à NPN-4.	133
Tableau 5.5. Paramètres structuraux caractéristiques des NPNs.	138
Tableau 5.6. Données cristallographiques du réseau covalent NPN-5.	155
Tableau 6.1. Données cristallographiques du mononitrosoarène 3.15	163
Tableau 6.2. Détails des interactions intermoléculaires présentes dans la structure cristalline du mononitrosoarène 3.15	164
Tableau 6.3. Données cristallographiques du composé dinitroso 5.12	166
Tableau 6.4. Détails des interactions intermoléculaires présentes dans la structure cristalline du composé dinitroso 5.12	167
Tableau 6.5. Données cristallographiques du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane (1.13).	169
Tableau 6.6. Détails des interactions intermoléculaires présentes dans la structure cristalline du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane.	171
Tableau 6.7. Données cristallographiques du tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane (3.8).	172
Tableau 6.8. Détails des interactions intermoléculaires présentes dans la structure cristalline du tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane.	173

Tableau 6.9. Données cristallographiques du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène.	175
Tableau 6.10. Détails des interactions intermoléculaires présentes dans la structure cristalline triclinique du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène.	176
Tableau 6.11. Données cristallographiques du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène.	179
Tableau 6.12. Détails des interactions intermoléculaires présentes dans la structure cristalline monoclinique du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène.....	182

Liste des figures

Figure 1.1. Structure en double brin de l'ADN stabilisée par des liaisons hydrogène.	3
Figure 1.2. Structure postulée du Kevlar et gilet pare-balles en Kevlar.	4
Figure 1.3. Exemples de synthons supramoléculaires.	5
Figure 1.4. Structure de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique et représentation partielle de la structure du réseau diamantoïde résultant de son auto-association.....	10
Figure 1.5. Structure du tecton 1.5 et représentations du réseau formé par le tecton 1.5 , de l'association par liaisons hydrogène du tecton 1.5 et de l'isotherme d'adsorption de l'éthylène et de l'acétylène avec le réseau poreux constitué du tecton 1.5	12
Figure 1.6. (A) Schéma de synthèse du Bakélite. (B) Radio antique en Bakélite.	14
Figure 1.7. Micrographies SEM illustrant la morphologie des réseaux COF-1 et COF-5.	17
Figure 1.8. (A) Schéma de synthèse et structures des réseaux COF-102, COF-103, COF-105 et COF-108.....	18
Figure 1.9. Micrographies SEM illustrant la morphologie des réseaux COF-102, COF-103, COF-105 et COF-108.	19
Figure 1.10. Réactions pour la synthèse de réseaux organiques covalents.....	20
Figure 1.11. (A) Montre munie d'un monocristal de saphir. (B) Monocristal de silicium. (C) Monocristal de phosphate de monopotassium. (D) Plus gros diamant clair synthétisé à ce jour. (E) Diamant Cullinan I « <i>Great Star of Africa</i> ».	23
Figure 1.12. (A) Structures du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane et représentation partielle de la structure du réseau diamantoïde anticipé résultant de sa polymérisation	24
Figure 2.1. Structures employées pour représenter les dimères des composés C-nitroso.	28
Figure 2.2. Diagramme de corrélation des niveaux d'énergie pour la dimérisation d'un composé C-nitroso en dimère <i>cis</i>	35
Figure 2.3. Diagramme d'énergie potentielle du système monomère-dimère des nitrosoarènes tel que décrit par Lüttke.	36
Figure 2.4. États de transition pour la dimérisation de HNO en dimère <i>trans</i>	38
Figure 2.5. Profils d'énergie libre de la dimérisation du nitrosobenzène (PhNO) et du 2-méthylnitrosobenzène (<i>o</i> -TolNO) en solution.	48

Figure 2.6. Structure de la 1,10-diméthylbenzo[c]cinnoline- <i>N,N'</i> -dioxyde et représentation de sa structure cristalline.	55
Figure 2.7. Équilibre entre le 1,2-dinitrosobenzène et le benzofuroxane et structures du dibenzofuroxane et du tribenzofuroxane.	55
Figure 3.1. Différences d'entropie associées à des réactions hypothétiques à l'état gazeux en fonction du nombre de rotors contenus dans les cycles.	63
Figure 3.2. Motifs d'association postulés de l'autoassemblage de sous-unités bis(4-nitrosophényles) en fonction de l'angle θ séparant deux groupes 4-nitrosophényles.	66
Figure 3.3. Structure du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane et représentations partielles de la structure du réseau diamantoïde anticipé résultant de sa polymérisation	67
Figure 3.4. Dimérisation du mononitrosoarène 3.11	70
Figure 3.5. Représentations générées par modélisation moléculaire de la structure des dimères du mononitrosoarène 3.11	71
Figure 3.6. Variations de N_U , N_B , N_C et ΔS^θ en fonction de n pour le cas de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane en réseau diamantoïde..	74
Figure 3.7. Structure du 1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène, du 2,4,6-triméthyl-1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène et représentations partielles de la structure du réseau en nid d'abeille anticipé résultant de leur polymérisation	75
Figure 3.8. Représentations générées par modélisation moléculaire de la structure du dimère <i>cis</i> du mononitrosoarène 3.15 et de son homologue sans groupes méthyles.	77
Figure 3.9. Dimérisation du mononitrosoarène 3.15	78
Figure 3.10. Structure du tétrakis(4-nitrosophényl)éthylène, du 3,6,-diméthyl-1,2,4,5-tétrakis(4-nitrosophényl)benzène, et représentations partielles de la structure des réseaux anticipés de leur polymérisation.	79
Figure 3.11. Structure de l'hexakis(4-nitrosophényl)benzène et représentations partielles de la structure du réseau triangulaire anticipé résultant de sa polymérisation	83
Figure 3.12. Structure du tétrakis(4-nitrosophényl)bismésityle et représentations partielles de la structure du réseau (10,3)-b anticipé résultant de sa polymérisation	84
Figure 3.13. Structure du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène et représentations partielles de la structure du réseau bidimensionnel anticipé résultant de sa polymérisation	86
Figure 4.1. Principales réactions ayant été employées pour la synthèse de nitrosoarènes.	88

Figure 5.1. Photographies d'un cristal de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane et de cristaux de NPN-1	114
Figure 5.2. Photographies de cristaux de NPN-2, de NPN-4 et de NPN-3.....	117
Figure 5.3. Structure des composés trinitroso 5.1 et 5.2 , et modèles moléculaires de leurs dimère <i>cis</i> correspondants.....	120
Figure 5.4. Structure proposée et modèle moléculaire d'un dimère cyclique du composé dinitroso 5.10	130
Figure 5.5. Représentations en modèle CPK des mailles élémentaires des structures cristallines du NPN-1, du NPN-2, du NPN-4 et du NPN-3.....	134
Figure 5.6. Représentations de la structure des cristaux du NPN-1, du NPN-2, du NPN-4 et du NPN-3.	135
Figure 5.7. Représentations de la structure cristalline du NPN-1	136
Figure 5.8. Représentations de la structure cristalline du NPN-2.....	136
Figure 5.9. Représentations de la structure cristalline du NPN-4.....	137
Figure 5.10. Représentations de la structure cristalline du NPN-3	137
Figure 5.11. Orientation des cycles aromatiques des NPNs	139
Figure 5.12. Représentations des structures cristallines des NPNs.....	139
Figure 5.13. Diffractogrammes de poudre de la structure cristalline du NPN-1(Mes), du NPN-1(PhH), du NPN-2 et du NPN-3.	140
Figure 5.14. Spectres infrarouges du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane et du NPN-1(Mes). 142	
Figure 5.15. Spectres RMN du NPN-2 en phase solide.....	144
Figure 5.16. Analyses thermogravimétriques du NPN-1(Mes), du NPN-2, du NPN-4 et du NPN-3.	145
Figure 5.17. Analyse thermogravimétrique du NPN-1(PhH).	146
Figure 5.18. Photographie d'un cristal de NPN-1(Mes) et identification de ses surfaces par les indices de Miller..	147
Figure 5.19. Représentation de la surface (001) de la structure cristalline du NPN-1.....	148
Figure 5.20. Distribution de la masse molaire et polydispersité du NPN-1(Mes).....	149
Figure 5.21. Distribution de la masse molaire et polydispersité du NPN-2.....	149
Figure 5.22. Distribution de la masse molaire et polydispersité du NPN-1(PhH).....	150

Figure 5.23. Analyses thermogravimétriques du NPN-1(PhH) traité dans différentes conditions.....	152
Figure 5.24. Comparaison des spectres IR du NPN-1(PhH) et du NPN-1 dont les solvants invités ont été évacués	153
Figure 5.25. Photographies de cristaux de NPN-5.....	155
Figure 6.1. Carte du potentiel électrostatique du nitrosobenzène.....	159
Figure 6.2. Principales interactions faibles des nitrosoarènes	160
Figure 6.3. Structure et interactions du 2,3,4,5-tétraméthylnitrosobenzène	161
Figure 6.4. Interactions entre une molécule centrale de 1,4-bis(4-nitrosophényl)pipérazine et dix voisins	162
Figure 6.5. Représentation de la structure des cristaux de mononitrosoarène 3.15 illustrant les interactions entre une molécule centrale de mononitrosoarène 3.15 et cinq voisins	164
Figure 6.6. Représentation de la structure des cristaux de mononitrosoarène 5.12 illustrant les interactions entre une molécule centrale de composé dinitroso 5.12 et cinq voisins	167
Figure 6.7. Représentation en modèle CPK des couches formées par l'association du composé dinitroso 5.12 à l'état cristallin..	168
Figure 6.8. Représentation de la structure des cristaux de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane illustrant les interactions entre une molécule centrale de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane avec quatre molécules avoisinantes.....	169
Figure 6.9. Représentation de la structure des cristaux de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane illustrant une partie d'un réseau diamantoïde, la triple interpénétration de trois réseaux diamantoïdes indépendants et les interactions entre une molécule centrale de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane avec des molécules avoisinantes	170
Figure 6.10. Représentation de la structure des cristaux de tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane illustrant les interactions entre une molécule centrale de tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane avec quatre molécules avoisinantes.	173
Figure 6.11. Représentation de la structure des cristaux de tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane illustrant une partie d'un réseau diamantoïde, une vue selon l'axe <i>c</i> du cristal mettant en évidence les canaux unidimensionnels et une molécule de tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane avec deux molécules avoisinantes.	174

Figure 6.12. Représentation de la structure des cristaux de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène illustrant les interactions entre une molécule centrale de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène et six voisins et la géométrie octaédrique définie par ces interactions.....	177
Figure 6.13. Représentations CPK de la structure des cristaux triclinique du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène	178
Figure 6.14. Représentation de la structure des cristaux de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène illustrant les interactions intermoléculaires entre une molécule de chloroforme et trois molécules de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène.	180
Figure 6.15. Représentation de la structure des cristaux de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène illustrant les interactions entre les molécules de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène	181
Figure 7.1. Structures du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane, du 2,5-di- <i>tert</i> -butyl-1,4-dinitrosobenzène et représentation partielle de la structure du réseau diamantoïde anticipé résultant de leur copolymérisation.	188
Figure 7.2. Structures des composés 7.4 et 7.5 , et représentation de la structure de la cage moléculaire 7.6 anticipée résultant de l'assemblage des composés 7.4 et 7.5	189

Liste des schémas

Schéma 1.1. Photodimérisation de l'acide cinnamique à l'état solide.	6
Schéma 1.2. Comparaison entre la cristallisation de molécules dépourvues de groupes de reconnaissance et la cristallisation de tectons.	11
Schéma 1.3. Schéma de synthèse du réseau aromatique poreux PAF-1 obtenu par un couplage de Yamamoto du tétrakis(4-bromophényl)méthane.	14
Schéma 1.4. Schémas de synthèse, structures partielles et distance entre deux cycles aromatiques équivalents des premiers réseaux organiques covalents COF-1 et COF-5.	16
Schéma 1.5. Schémas de synthèse et images SEM illustrant les morphologies du COF-300 et du CTF-2.	21
Schéma 2.1. Équilibre entre les nitrosoarènes et les azodioxydes.	26
Schéma 2.2. Équilibre entre les composés C-nitroso et leurs dimères.	27
Schéma 2.3. Formes canoniques décrivant la structure des azodioxydes <i>trans</i> formés lors de la dimérisation des nitrosoarènes.	28
Schéma 2.4. Équilibre entre le 4-nitrosophénol et la monoxime de la 1,4-benzoquinone.	29
Schéma 2.5. Stabilisation des nitrosoarènes par résonance.	30
Schéma 2.6. Deux voies potentielles de l'isomérisation des azodioxydes.	38
Schéma 2.7. Photoréarrangement du 2,4,6-tri-tert-butylnitrosobenzène (2.6) et dimérisation croisée de ce dernier avec la forme monomérique du nitrosoalcane 2.7	51
Schéma 2.8. Dimérisation de deux nitrosoarènes différents conduisant à la formation d'homodimères et d'hétérodimères.	52
Schéma 2.9. Polymérisation du 1,4-dinitrosobenzène.	56
Schéma 2.10. Mécanisme postulé pour la réticulation du caoutchouc butyle par le 1,4-dinitrosobenzène.	57
Schéma 2.11. Polymérisation du 1,3-dinitrosobenzène.	57
Schéma 3.1. Valeurs des entropies associées à la cyclisation du bis(<i>o</i> -nitrosobenzyle) (3.1) et à la dimérisation du nitrosobenzène (3.3).	64
Schéma 3.2. Synthèse du mononitrosoarène 3.11	69
Schéma 3.3. Synthèse du mononitrosoarène 3.15	76

Schéma 4.1. Réactions ayant lieu lors de l'oxydation des anilines en nitrosoarènes.....	90
Schéma 4.2. Voies synthétiques considérées pour effectuer la synthèse du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane.....	92
Schéma 4.3. Synthèse de précurseurs potentiels du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane.....	92
Schéma 4.4. Oxydation de la <i>N</i> -phénylhydroxylamine en nitrosobenzène par le réactif de Fétizon.....	93
Schéma 4.5. Dégradation des <i>N</i> -arylhydroxylamines en milieux acides ou basiques.	94
Schéma 4.6. Tentatives de réduction partielle du tétrakis(4-nitrophényl)méthane en tétrahydroxylamine 4.2.	95
Schéma 4.7. Résumé de la réaction développée par Tomkinson et ses collègues dans laquelle des d'hydroxylamines doublement protégées sont couplées avec des halogénoarènes.....	96
Schéma 4.8. Synthèse d'une tétrahydroxylamine protégée et sa déprotection.	96
Schéma 4.9. Mécanisme de la déprotection du groupement protecteur Teoc par l'anion fluorure.....	97
Schéma 4.10. Synthèse du TeocNHOTBS.....	97
Schéma 4.11. Synthèse de la tétrahydroxylamine 4.2.....	99
Schéma 4.12. Synthèse du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane.	100
Schéma 4.13. Synthèses du tétrakis(4-bromophényl)silane, du tétrakis(4-bromophényl)germane, du tétrakis(4-bromophényl)stannane et du 1,3,5,7-tétrakis(4-bromophényl)adamantane.....	101
Schéma 4.14. Synthèses des tétrabromures 4.19 et 4.21.....	102
Schéma 4.15. Synthèses du 1,3,5-tris(4-bromophényl)benzène et du 2,4,6-triméthyl-1,3,5-tris(4-bromophényl)benzène.	103
Schéma 4.16. Synthèses du tétrakis(4-bromophényl)éthylène et du 3,6-diméthyl-1,2,4,5-tétrakis(4-bromophényl)benzène.	104
Schéma 4.17. Synthèse de de l'hexakis(4-bromophényl)benzène.	105
Schéma 4.18. Synthèse du tétrakis(4-bromophényl)bismésityle.	106
Schéma 4.19. Synthèse du tétrakis(4-bromophényl)indénofluorène basée en partie sur des procédures établies de synthèse du diester 4.41.....	106
Schéma 5.1. Polymérisation des composés trinitroso 3.13 et 3.14 produits par l'oxydation des trihydroxylamines 4.45h et 4.45i, respectivement.....	119

Schéma 5.2. Synthèses des composés trinitroso 5.1 et 5.2	121
Schéma 5.3. Polymérisation du composé tétranitroso 3.20 produit par l'oxydation de la tétrahydroxylamine 4.46k	123
Schéma 5.4. Polymérisation de l'hexakis(4-nitrosophényl)benzène (3.21) produit par l'oxydation de la tétrahydroxylamine 4.45l	124
Schéma 5.5. Polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)bis(mésityle) et du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène obtenus par l'oxydation des tétrahydroxylamines 4.46m et 4.46n , respectivement.	125
Schéma 5.6. Synthèse du composé dinitroso 5.10	127
Schéma 5.7. Synthèse du composé dinitroso 5.11	128
Schéma 5.8. Synthèse du composé dinitroso 5.12 basée en partie sur des procédures rapportées dans la littérature.	129
Schéma 5.9. Illustration de l'effondrement graduel de la structure du NPN-1(PhH) lors de l'évacuation thermique des solvants invités.	152
Schéma 5.10. Copolymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane avec le tétrakis(4-nitrosophényl)silane à partir de solutions générées par l'oxydation de mélanges des tétrahydroxylamines 4.2 et 4.45b	154
Schéma 7.1. Voie de synthèse hypothétique de précurseurs aux composés tétranitroso fonctionnalisés.	187
Schéma 7.2. Voies de synthèse plausibles des composés 7.4 et 7.5	190
Schéma 7.3. Polymérisation réversible du dicarbène 7.8	191
Schéma 7.4. Photodimérisation de l'anthracène.	191

Liste des abréviations

ADN	Acide désoxyribonucléique
[C]	Concentration
[H]	Réduction
[O]	Oxydation
°C	Degré Celsius
µm	Micromètre
µM	Micromolaire
Å	Ångström
Ac	Acétyle
Ad	1,3,5,7-Adamantyle
APCI	Ionisation chimique à pression atmosphérique
Ar	Aryle
ATR	Réflectance totale atténuée
aug	Augmentée
B3LYP	Becke, trois paramètres, Lee-Yang-Parr
BABA	« Back to back »
BET	Théorie Brunauer-Emmett-Teller
Bn	Benzyle
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyle
brsm	Basé sur le recouvrement du produit de départ
Bu	Butyle
calc.	Calculé
cc-pVTZ	« Correlation-consistent basis sets, triple-zeta »
CDI	Carbonyldiimidazole
cm	Centimètre
ct	Carat
COF	Réseau organique covalent
cont.	Continué
CP	Polarisation croisée
CPK	Corey-Pauling-Koltun
d	Distance
Đ	Dispersité
dba	Dibenzylidèneacétone
DMF	<i>N,N</i> -Diméthylformamide
dppf	1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène
DQ	Double quantum
<i>E</i>	« Entgegen »
e.g.	« Exempli gratia »
E_A	Énergie d'activation
E_D	Énergie de dissociation
ESI	Ionisation par électronébuliseur
Et	Éthyle
EXSY	Spectroscopie d'échange
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
g	Gramme
h	Heure
HETCOR	Corrélation hétéroatomique
HRMS	Spectrométrie de masse à haute résolution
Hz	Hertz
hν	Irradiation lumineuse

<i>i</i>	<i>iso</i>
IR	Infrarouge
J	Joule
<i>J</i>	Constante de couplage
K	Constante d'équilibre
K	Degré Kelvin
K _A	Constante d'association
K _D	Constante de dissociation
kJ	Kilojoule
LC	Chromatographie liquide
lim	Limite
<i>m</i>	<i>méta</i>
M	Molaire
MAS	Rotation à l'angle magique
Me	Méthyle
Mes	Mésitylène
mg	Milligramme
MHz	Mégahertz
min	Minute
mL	Millilitre
mM	Millimolaire
MMFF	Champ de force Merck
mmol	Millimole
M _N	Masse molaire moyenne en nombre
MP	Théorie de Møller-Plesset
mp	Point de fusion
MS	Spectrométrie de masse
M _w	Masse molaire moyenne en masse
NOESY	Spectroscopie à effet nucléaire Overhauser
NPN	« Nitroso polymer network »
<i>o</i>	<i>ortho</i>
obs.	Observé
<i>p</i>	<i>para</i>
PAF	Réseau aromatique poreux
Ph	Phényle
Pn	Pentyle
ppm	Partie par million
Pr	Propyle
QCISD	« Quadratic configuration interaction, single and double excitation »
R	Substituant quelconque
R ₁	Facteur d'accord
R ²	Coefficient de détermination
Réf.	Référence
R _F	Rapport frontal
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SQ	Simple quantum
<i>t</i>	<i>tert</i>
TBAF	Fluorure de tétrabutylammonium
TBS	<i>tert</i> -Butyldiméthylsilyle
Teoc	2-Triméthylsilyléthoxycarbonyle
THF	Tétrahydrofurane
THP	Tétrahydropyranyle
TOF	Temps de vol
TP	Température de la pièce
Ts	4-Toluènesulfonyl

UV	Ultraviolet
Vis	Visible
XRD	Diffraction des rayons X
Z	« Zusammen »
δ	Déplacement chimique
ΔG	Énergie libre
ΔG^\ddagger	Énergie libre à l'état excité
ΔG^0	Énergie libre à l'état fondamental
ΔH	Enthalpie
ΔH^\ddagger	Enthalpie à l'état excité
ΔH^0	Enthalpie à l'état fondamental
ΔS	Entropie
ΔS^\ddagger	Entropie à l'état excité
ΔS^0	Entropie à l'état fondamental

*« Être homme, c'est précisément être responsable.
C'est sentir, en posant sa pierre, que l'on contribue à bâtir le monde. »*

– Antoine de Saint-Exupéry

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur James D. Wuest, pour toute la latitude qu'il m'a offert dans mes choix de projets de recherche, pour la confiance immuable qu'il m'a témoignée même quand ces choix pouvaient sembler douteux, pour son sens aigu de l'esthétisme et du détail qui s'est traduit dans toutes les heures investies dans la rédaction et la correction de nos publications conjointes. Jim, ce fut un privilège de pouvoir travailler avec toi ces dernières années et pour ces raisons, et bien d'autres encore, je te suis éternellement reconnaissant.

Je me dois de remercier mes collaborateurs, particulièrement Thierry Maris et Cédric Malveau car, sans leur expertise et leur apport inestimable, le projet présenté dans cette thèse n'aurait certes pas atteint son plein potentiel. De plus, un grand merci à mes collègues Olivier Levasseur-Grenon, Joao-Nicolas Blair-Pereira, Pierre-Louis Brunner, Alice Heskia, Nino Gueorguiev et Sharon Lie avec qui j'ai eu la chance de collaborer au cours d'autres projets de recherche.

Merci aux membres du groupe Wuest, passés et présents, que j'ai eu le plaisir de côtoyer et avec qui j'ai eu de nombreuses discussions stimulantes. Je tiens à remercier particulièrement, sans ordre précis, Éric Gagnon, Virginie Lachapelle, François Raymond, Dominic Laliberté, Sophie Langis-Barsetti, Pierre-Marc Arseneault, Huy Che-Quang, Minh Trung Dang et Fatima Helzy en plus, bien certainement, de ceux déjà mentionnés. De plus, merci à Jean-Richard Bullet et à Azusa Kagusa pour m'avoir souvent dépanné quand certains produits chimiques me manquaient, pour m'avoir offert leur aide avec l'entretien du système de purification de solvants et pour toutes les discussions que nous avons eues durant nos études.

Je désire remercier le professeur André B. Charette – mon directeur de recherche à la maîtrise – ainsi que Michel Belley, Alexandre Lemire, Marcelo Sales, Sylvain Harper et Paul Salama, car ils ont tous investi leur temps précieux dans ma formation et ont ainsi fait de moi un meilleur chercheur. Sans eux, cette thèse ne serait pas. Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance la plus sincère aux divers organismes qui m’ont offert prix et bourses durant mes études doctorales : le CRSNG, le FQRNT, le CCVC, la Société Chimique Canadienne, la FESP et le Département de chimie de l’Université de Montréal. Dans ce contexte, merci aux professeurs Andreea-Ruxandra Schmitzer et Richard Giasson pour m’avoir généreusement écrit des lettres de recommandation.

Merci aux professeurs du Département de chimie et au personnel du Centre régional de résonance magnétique nucléaire, du Laboratoire régional de diffraction des rayons X, du Centre régional de spectrométrie de masse et du Laboratoire d'analyse élémentaire de l’Université de Montréal, puisque c’est grâce à vous si j’ai été en mesure de mener à bien mes projets de recherche.

Enfin, un grand merci à mes parents, Marcel et Monette, pour m’avoir appris la valeur du travail, de la persévérance, de l’intégrité et m’avoir transmis le goût du savoir. Merci à mon bon ami et associé Philippe Murphy pour ta folie qui, étrangement, me garde sain d’esprit quand c’est mon état mental qui chambranle. Cette kyrielle ne saurait se terminer sans remercier ma conjointe, Sophie Dubois, pour son amour et son soutien inébranlable durant toutes ces années. Je t’aime.

*The best scientist is open to experience and begins with
romance – the idea that anything is possible.*
– Ray Bradburyⁱ

Chapitre 1

Introduction

Le progrès technologique est le principal moteur de développement des civilisations et celui-ci ne saurait advenir sans la découverte de nouveaux matériaux car, de l'âge du bronze à l'âge des semi-conducteurs, ce sont eux qui ont déterminé – et qui détermineront encore – le potentiel d'innovation du génie humain.¹ En ce sens, la science des matériaux est une des plus anciennes et des plus importantes sciences appliquées puisque son influence s'étend à presque toutes les branches de l'activité humaine. Alors que l'émergence des matériaux modernes fut à l'origine des grandes révolutions techniques du 20^e siècle, l'avènement des nanotechnologies à l'aube du 21^e siècle enflamme l'imaginaire : les produits qui en découlent semblent une source intarissable d'applications novatrices dans des domaines aussi variés que l'énergie, la médecine, l'informatique, l'agriculture ou l'aérospatiale.² L'avenir de cette science ne dépend ultimement que de notre compréhension des états condensés et de notre habileté à les manipuler à notre guise, chose qui, nous le verrons, relève encore bien souvent de la science-fiction. La compréhension des relations qui relient le comportement des atomes à l'échelle microscopique à celui de leurs assemblages à l'échelle macroscopique demeure, en effet, un des grands défis actuels en science.

ⁱ « Le meilleur scientifique est ouvert à l'expérience et débute avec romance – l'idée que tout est possible. » *Los Angeles Times*, 9 août 1976.

L'analyse des relations entre la structure et les propriétés des matériaux prend son essor vers la fin du 19^e siècle lorsque le scientifique américain Josiah W. Gibbs démontre que les propriétés thermodynamiques des solides, en différentes phases, sont liées à leur structure atomique.³ Ce lien fondamental, unissant pour la première fois les caractéristiques macroscopiques des matériaux à leur structure microscopique, a certainement inspiré le discours visionnaire du physicien Richard P. Feynman, prononcé en 1959 lors du congrès annuel de la Société Physique Américaine :

*What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them? [...] I can't see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of different things that we can do.*ⁱ

À cette époque, la structure de l'ADN venait à peine d'être élucidée⁴ et la synthèse chimique de produits naturels communs comme le cholestérol requerrait encore des efforts titanesques.⁵ Le rêve de Feynman semblait donc lointain, voire inatteignable. Depuis, des avancées considérables ont été réalisées, mais nous sommes encore très loin d'un « âge de diamant » tel qu'imaginé par l'auteur américain Neal Stephenson, où la maîtrise des arrangements atomiques est totale.⁶ En effet, les développements spectaculaires de la synthèse chimique et de la chimie supramoléculaire – des disciplines respectivement consacrées à la création de molécules et de supramolécules – ont ouvert la voie au contrôle des structures chimiques qui, bien qu'encore partiel, est aujourd'hui incomparable à la situation qui prévalait il y a de cela un demi-siècle.

ⁱ « Quelles seraient les propriétés des matériaux si nous pouvions réellement arranger les atomes de la façon que nous les voulons ? [...] Je ne peux voir exactement ce qui arriverait, mais je peux difficilement douter que lorsque nous aurons un certain contrôle sur l'arrangement des choses à petite échelle, nous aurons une gamme énormément plus grande de propriétés possibles que les substances peuvent avoir, et de choses différentes que nous pouvons faire. » *There's Plenty of Room at the Bottom*, American Physical Society Meeting, California Institute of Technology: Pasadena, 29 décembre 1959.

1.1 De la synthèse chimique à la chimie supramoléculaire

La synthèse chimique est une branche de la chimie qui est concernée par la préparation des molécules. Généralement, elle vise la transformation d'une molécule simple en une autre – plus complexe – par une série de réactions chimiques, le but ultime de ce processus étant d'établir le réseau de liaisons covalentes qui définissent une molécule ciblée. Similairement, la chimie supramoléculaire vise la formation de structures complexes à partir de molécules relativement simples.⁷ Toutefois, plutôt que d'exploiter la formation de liaisons covalentes, la chimie supramoléculaire se consacre aux interactions intermoléculaires, dites non-covalentes. Ces interactions (e.g. les liaisons hydrogène et les interactions dipolaires) sont généralement faibles et jouissent d'un dynamisme absent des liaisons covalentes typiques.⁸ En effet, les interactions intermoléculaires sont sensibles à leur environnement (tel que la nature du solvant, la concentration ou la température) et ont le potentiel d'être facilement brisées et reformées. En guise d'exemple, c'est cette propriété qui confère à l'ADN sa structure hélicoïdale labile, pouvant être séparée en deux brins lors de la transcription de l'information génétique ou de la réaction en chaîne par la polymérase (**Figure 1.1**).⁹

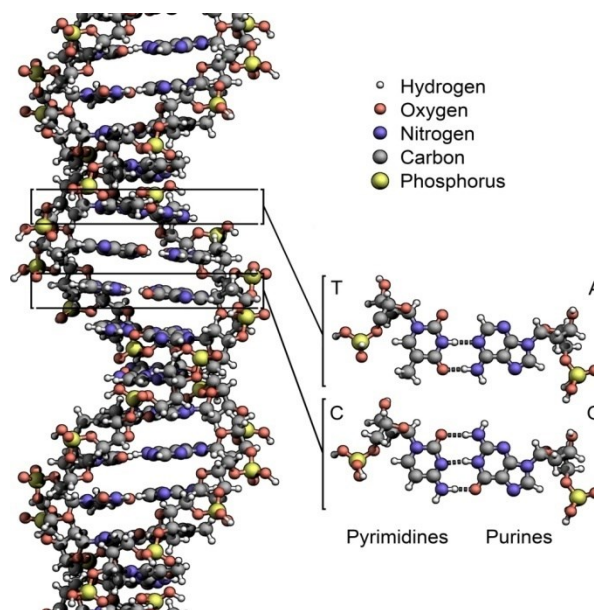


Figure 1.1. Structure en double brin de l'ADN stabilisée par des liaisons hydrogène.¹⁰

De la même façon que la structure hélicoïdale de l'ADN est le résultat d'une association contrôlée par un grand nombre de liaisons hydrogène, le Kevlar (ou poly(*p*-phénylènetéréphtalamide)) est un matériau synthétique léger jouissant d'excellentes propriétés mécaniques dues aux nombreuses liaisons hydrogène présentes entre les chaînes polymériques (**Figure 1.2**).¹¹

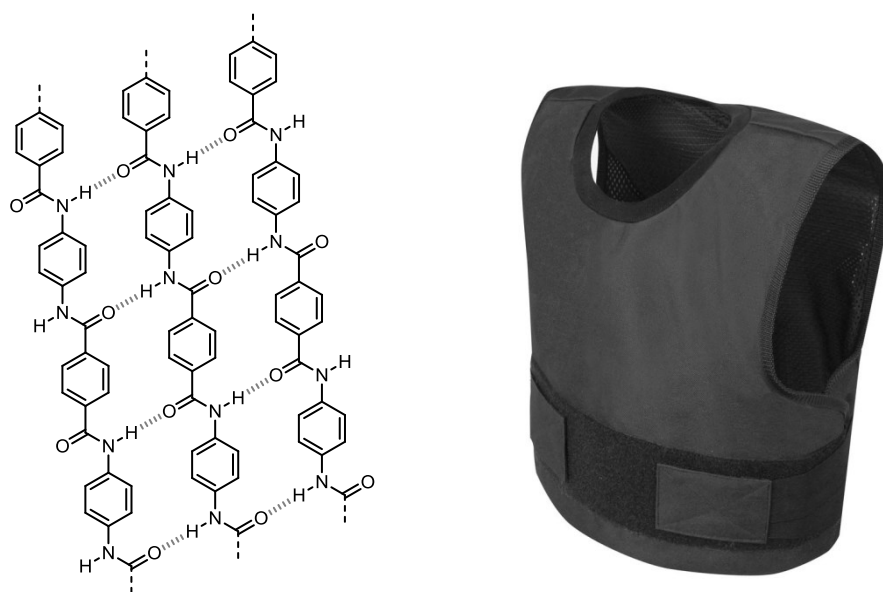


Figure 1.2. Structure postulée du Kevlar (gauche) et gilet pare-balles en Kevlar (droite).¹² Les liaisons hydrogène sont indiquées par des traits hachurés.

Le Kevlar n'est qu'un exemple de matériau synthétique dont les propriétés sont fortement influencées par des interactions non-covalentes. En effet, de tels matériaux peuvent être conçus rationnellement en appliquant les principes de la chimie supramoléculaire mais, pour ce faire, il est nécessaire de bien concevoir les unités qui constituent une structure ciblée. Au même titre qu'un chimiste de synthèse a recours à des fragments d'une molécule complexe qu'il doit lier par des liaisons covalentes, un chimiste supramoléculaire doit déterminer quelles unités conduiront à la supramolécule qu'il désire préparer. Dans les deux cas, on qualifie de *synthons* ces unités fragmentaires qui servent à créer une structure élaborée.

1.1.1 Le concept de synthon supramoléculaire

C'est en 1995 que Desiraju définit le concept de synthon supramoléculaire,¹³ soit une collection d'interactions intermoléculaires observées statistiquement.¹⁴ Un grand nombre de ces synthons ont été identifiés, tant par l'analyse de structures cristallines connues que par conception rationnelle; la **Figure 1.3** en montre un bref aperçu. En greffant de façon judicieuse ces synthons sur une molécule, il devient possible de contrôler, du moins partiellement, son mode d'association. Ceci est possible car, sous contrôle thermodynamique, la structure la plus stable sera préférentiellement formée et celle-ci devrait inclure l'association favorable des synthons supramoléculaires. Il n'est donc pas surprenant que les synthons supramoléculaires aient été déterminés à partir de structures cristallines puisque les cristaux sont eux-mêmes des « supramolécules par excellence ».¹⁵ En effet, la cristallisation implique l'autoassemblage de milliards de molécules par des interactions intermoléculaires et conduit à des structures macroscopiques, en théorie parfaites. L'étude des cristaux permet ainsi d'établir un lien entre la chimie supramoléculaire et la science des matériaux : c'est l'ingénierie cristalline.

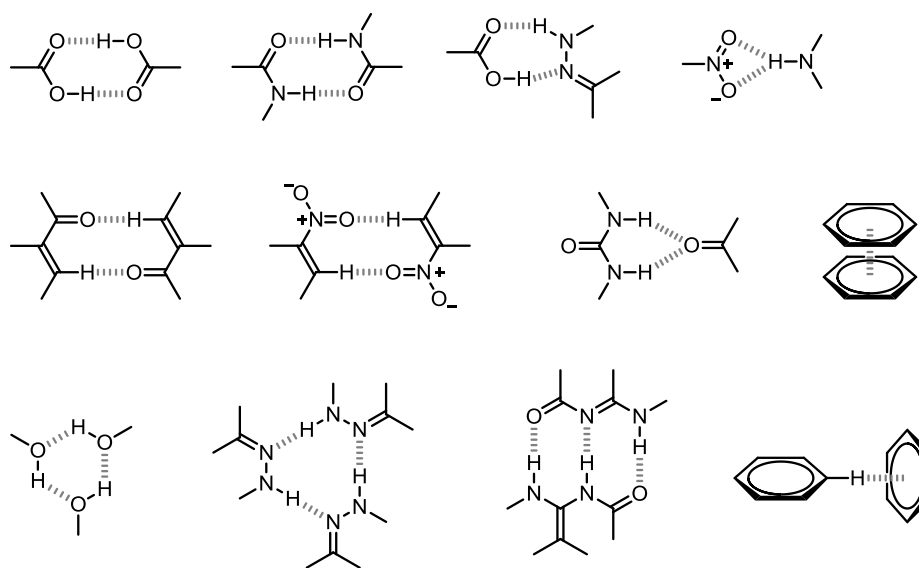


Figure 1.3. Exemples de synthons supramoléculaires.

1.2 L'ingénierie cristalline

Le terme « ingénierie cristalline » a été employé pour la première fois par Pepinsky en 1955,¹⁶ mais ce n'est qu'en 1971 qu'il a été popularisé par Schmidt comme étant l'étude systématique des interactions intermoléculaires à l'état solide.¹⁷ Selon lui, le but ultime de l'ingénierie cristalline est d'arriver à une théorie permettant de construire des structures cristallines ayant des contacts appropriés pour y effectuer des réactions chimiques. Dans ce contexte, un exemple classique (étudié depuis près d'un siècle!¹⁸) est la photodimérisation de l'acide cinnamique (**1.1**). Cet acide cristallise en trois polymorphes distincts dénommés α , β et γ . Dans les polymorphes α et β , les alcènes ont une proximité spatiale qui permet à une photodimérisation [2+2] de se produire sous irradiation ultraviolette alors que dans le polymorphe γ , les alcènes sont trop distanciés pour que cette réaction puisse avoir lieu. Les structures cristallines des polymorphes α et β ont un impact profond sur le résultat de cette réaction : dans le polymorphe α , les alcènes sont liés par un centre d'inversion alors que, dans le polymorphe β , ils sont liés par un plan miroir; cette symétrie est conservée lors de la photodimérisation car celle-ci se produit de façon stéréospécifique (**Schéma 1.1**). Conséquemment, les dimères alors formés ont respectivement été nommés acide α -truxillique (**1.2**) et acide β -truxillique (**1.3**).

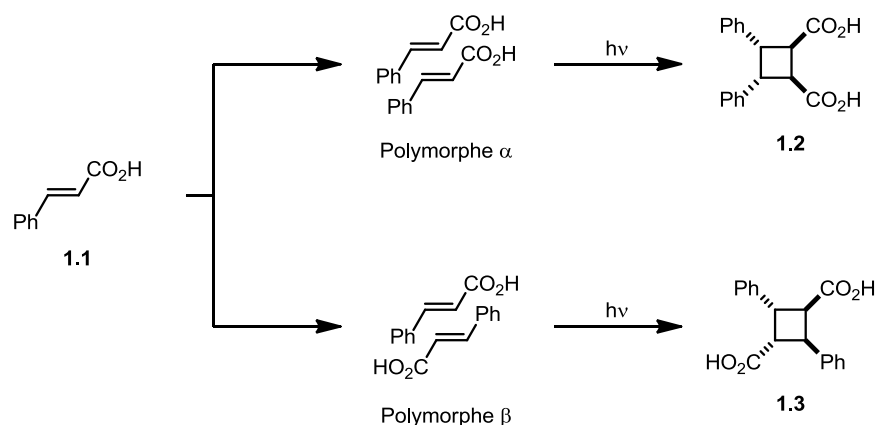


Schéma 1.1. Photodimérisation des polymorphes α et β de l'acide cinnamique à l'état solide.

Depuis les études de Schmidt, les finalités de l'ingénierie cristalline se sont élargies et, dans un cadre moderne, il est plus juste de définir cette discipline comme la compréhension des interactions sous-jacentes aux structures cristallines et à l'utilisation de celles-ci pour le design de nouveaux solides ayant des propriétés désirables.¹⁹ Dans cette optique, un grand nombre d'observations empiriques ont permis d'établir certaines généralisations afin de rationaliser la structure tridimensionnelle des assemblages cristallins.

1.2.1 Le principe *Aufbau* de Kitaigorodskii

Les premières études systématiques visant à comprendre l'empilement des molécules dans les phases cristallines ont été réalisées par le scientifique russe Alexander I. Kitaigorodskii.²⁰ La somme de ses travaux a permis la mise au point d'une méthode permettant l'analyse schématique de l'empilement des molécules, aujourd'hui appelée « principe *Aufbau* de Kitaigorodskii ». Ce principe, nommé d'après le mot allemand *Aufbau*, signifiant « construction », propose un processus hypothétique selon lequel une structure cristalline est construite par l'association progressive des molécules qui la constituent. Ainsi, l'assemblage des molécules dans un cristal peut être conceptualisé par la séquence hiérarchique suivante :

- **Étape 1** : Les molécules s'associent pour former des chaînes unidimensionnelles;
- **Étape 2** : Les chaînes s'assemblent en couches bidimensionnelles;
- **Étape 3** : Les couches s'empilent, générant la structure tridimensionnelle.

Afin d'établir de quelle façon les molécules s'associent dans ces diverses étapes, une série de règles viennent compléter cette séquence.

1. Satisfaire les donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène.

Lorsque les molécules qui composent un assemblage cristallin ont le potentiel de former des liaisons hydrogène, celles-ci seront généralement présentes dans ledit assemblage. Ce phénomène émane du fait que les liaisons hydrogène sont relativement fortes en comparaison aux autres forces intermoléculaires. De plus, elles sont directionnelles, c'est-à-dire sensibles aux perturbations géométriques. Il est donc nécessaire de satisfaire les donneurs et les accepteurs de liaisons hydrogène même si cela peut entraîner la formation d'un solide moléculaire moins dense que le même liquide moléculaire ce qui, par exemple, est observé lorsque l'on compare la glace à l'eau liquide. Afin de déterminer quelles liaisons hydrogène seront formées, une série de règles a été proposée par Margaret C. Etter.²¹ Ces règles établissent une hiérarchie quant à la formation des liaisons hydrogène, la plus importante étant que le meilleur donneur de liaison hydrogène s'associera préférentiellement au meilleur accepteur de liaison hydrogène.

2. Assembler les molécules dans un empilement compact.

*Natura abhorret vacuum*ⁱ : cet aphorisme, attribué à Aristote et prononcé aux environs de l'an 350 avant Jésus-Christ pour décrire la tendance de la nature à remplir les espaces vides, s'applique bien aux assemblages cristallins. En effet, dans les structures cristallines, les molécules tendent à s'assembler de façon à minimiser le vide interstitiel entre elles, par exemple en associant de façon optimale leurs surfaces concaves avec leurs surfaces convexes. Les forces de van der Waals se trouvent alors maximisées et représentent habituellement la majorité de l'enthalpie du cristal. Cependant, à cause de la forme irrégulière de la plupart des molécules, ce vide peut rarement être comblé entièrement et il est observé qu'en moyenne seulement 60-77 % du volume total d'un cristal est occupé par les rayons de van der Waals de ses constituants, tel qu'évalué par le « *Kitaigorodskii packing index* ». ²²

ⁱ « La nature a horreur du vide. »

3. *Minimiser les forces électrostatiques.*

Les interactions électrostatiques qu'entraînent la présence d'ions ou de molécules ayant un moment dipolaire permanent jouent un rôle important dans l'assemblage cristallin. En effet, les structures cristallines se forment préférentiellement de manière à minimiser la séparation de charge et/ou le moment dipolaire global du cristal. Ainsi, les forces électrostatiques sont compensées au maximum dans la structure même du cristal.

On pourrait croire qu'en appliquant ces principes, il est aisé de prédire la structure tridimensionnelle d'un assemblage cristallin à partir de la structure des molécules desquelles il est formé. Or il n'en est rien. En fait, le consensus actuel concède qu'une telle prédiction est encore impossible.²³ Cette incapacité résulte, selon Mir W. Hosseini, de la connaissance limitée des interactions intermoléculaires qui dirigent la formation des structures cristallines :

It is worth noting that because of our limited knowledge of all intermolecular interactions governing the formation of the crystalline phases, the complete understanding of the packing of molecular entities is currently impossible.ⁱ

Malgré tout, le design rationnel des structures cristallines est généralement atteignable par l'association judicieuse de molécules ayant une géométrie rigide précise et de synthons supramoléculaires : c'est la tectonique moléculaire.

ⁱ « Il est utile de noter qu'en raison de notre connaissance limitée de toutes les interactions intermoléculaires qui gouvernent la formation des phases cristallines, la compréhension complète de l'empilement d'entités moléculaires est actuellement impossible. » *CrystEngComm* **2004**, 6, 318.

1.2.2 La tectonique moléculaire

Initiée en 1991 par James D. Wuest, la tectonique moléculaire est une sous-discipline de l'ingénierie cristalline qui permet la conception et la préparation d'assemblages cristallins précis à partir de certaines molécules privilégiées.²⁴ Au cœur de la tectonique moléculaire se trouve le *tecton*, du grec « bâtisseur », soit une molécule rigide qui oriente dans l'espace des groupements ayant la capacité d'interagir mutuellement de façon directionnelle. La topologie des structures cristallines composées de *tectons* est ainsi prédéterminée puisqu'un cristal n'est qu'une répétition périodique d'une maille élémentaire. En effet, en régissant l'assemblage des molécules avec ses voisins, on gouverne nécessairement l'assemblage du cristal à l'échelle macroscopique.

Un exemple annonçant la tectonique moléculaire est celui de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique (**1.4**), dont la structure cristalline a été rapportée en 1988 par Otto Ermer (**Figure 1.4**).²⁵ Ce composé comporte un cœur rigide – l'adamantane – qui oriente quatre groupements acides carboxyliques dans une géométrie tétraédrique. Ces acides s'associent linéairement en formant des liaisons hydrogène lors de la cristallisation, ce qui provoque la formation d'un réseau dit diamantoïde, soit d'une topologie analogue à celle du diamant.

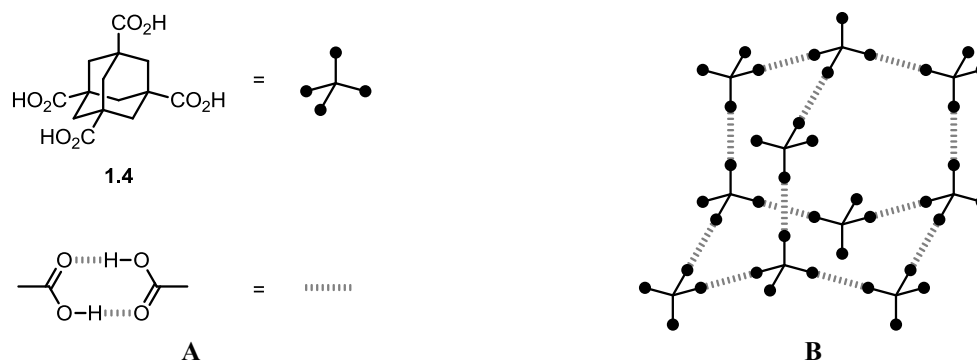


Figure 1.4. (A) Structure de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique et du dimère formé par l'association de deux acides carboxyliques. (B) Représentation partielle de la structure du réseau diamantoïde résultant de l'auto-association de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique.

On peut aisément déduire de l'exemple précédent que, si l'interaction entre les groupes fonctionnels – dits de reconnaissance – dirige l'assemblage d'un cristal, la tendance des molécules à s'empiler de façon compacte peut être renversée. Par conséquent, des cavités sont généralement présentes dans une structure où la force motrice de l'assemblage est dominée par des interactions directionnelles. Une représentation schématisée de ce phénomène est illustrée au **Schéma 1.2**.

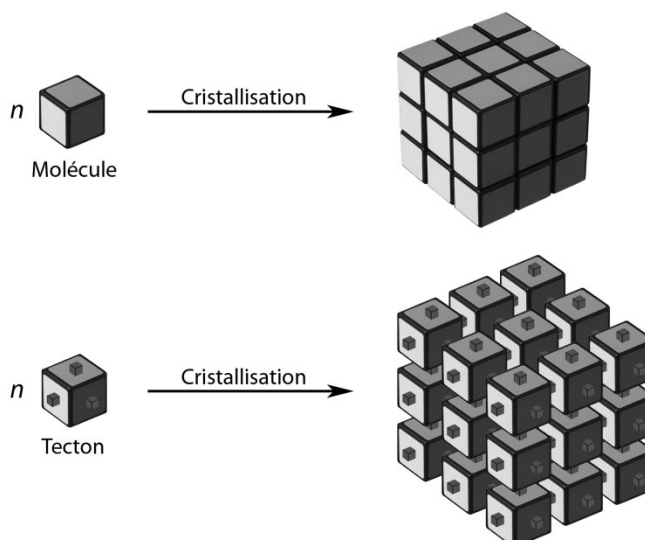


Schéma 1.2. Comparaison entre la cristallisation de molécules dépourvues de groupes de reconnaissance et la cristallisation de tectons.

Les cavités comprises dans les cristaux formés de tectons sont initialement occupées par des molécules de solvant présentes lors de la cristallisation. Si la force des interactions entre les groupes de reconnaissance est suffisamment importante, l'intégrité du réseau cristallin sera conservée même lorsque ces molécules de solvant en seront évacuées et des structures poreuses permanentes seront alors produites. De telles structures ont des applications dans une multitude de domaines, de la séparation des gaz à la photonique.²⁶

En guise d'exemple, le réseau formé du tecton **1.5**²⁷ est particulièrement robuste et les molécules de solvant invitées peuvent en être évacuées thermiquement sous vide dynamique. Il est ensuite possible d'employer ce matériau pour effectuer la séparation de l'éthylène et de l'acétylène puisque ces deux gaz ont avec lui une affinité très différente (**Figure 1.5**).²⁸

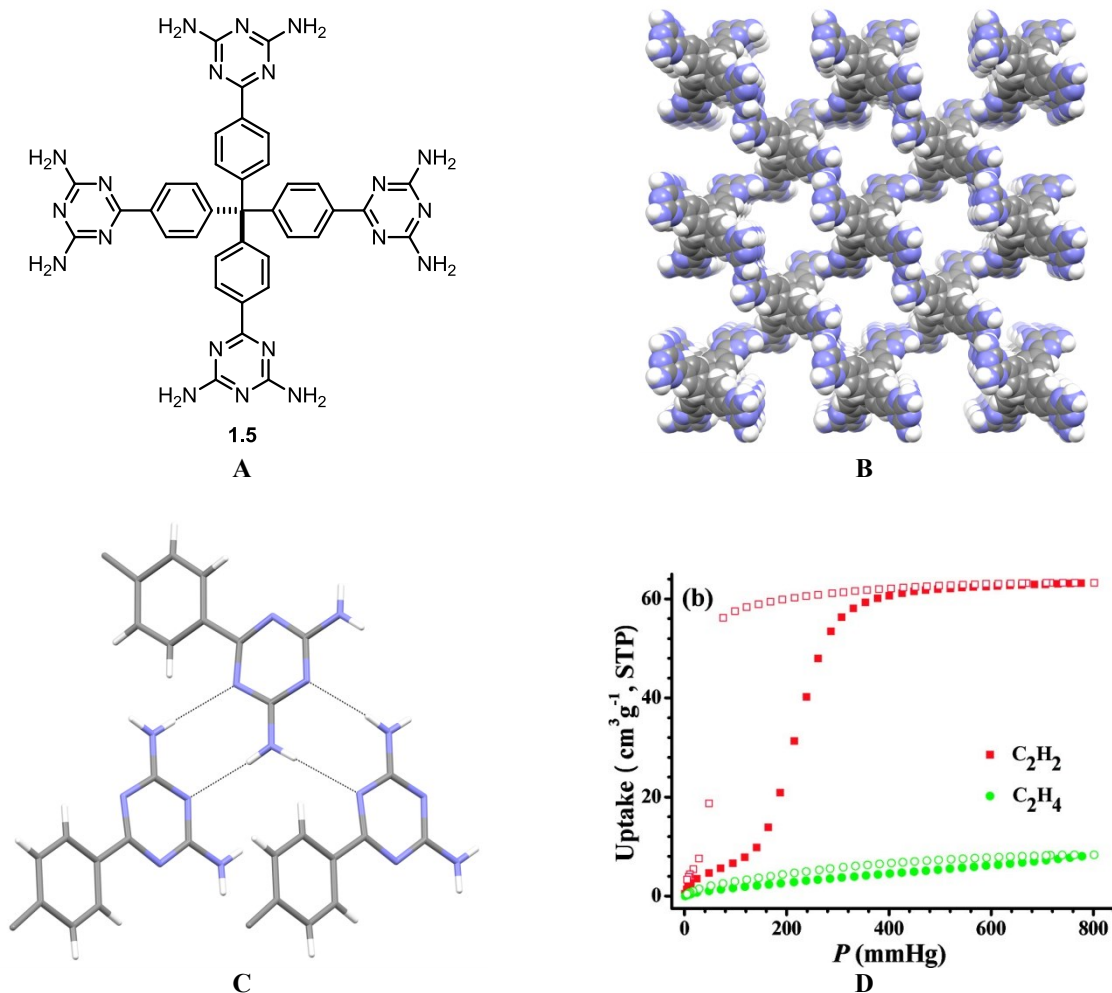


Figure 1.5. (A) Structure du tecton **1.5**. (B) Représentation, telle que déterminée par diffraction des rayons X, du réseau formé par le tecton **1.5** illustrant quatre canaux adjacents. (C) Représentation de l'association par liaisons hydrogène entre trois groupements diaminotriazinyles du tecton **1.5**. (D) Isothermes d'adsorption de l'éthylène (vert) et de l'acétylène (rouge) avec le réseau poreux constitué du tecton **1.5**. Dans les figures **B** et **C**, les atomes de carbone sont dépeints en gris, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Dans la figure **C**, les liaisons hydrogène sont illustrées par des lignes pointillées. La figure **D** est reproduite, avec permission, de la référence 28. Copyright 2011 American Chemical Society.

Bien que la tectonique moléculaire ait été développée dans une perspective supramoléculaire, la puissance de cette stratégie ne se limite pas aux interactions non-covalentes. En effet, en appliquant ses principes, il devrait être autant possible de former des macromolécules covalentes que des entités supramoléculaires car, dans la mesure où la topologie d'une molécule rigide combinée à des interactions directionnelles programme l'assemblage d'une structure périodique, la nature de ces interactions importe peu. Cependant, en pratique, la force des liaisons covalentes impose certaines restrictions, particulièrement dans le cas des structures cristallines.

1.3 De la tectonique moléculaire à la chimie macromoléculaire

La synthèse de macromolécules est communément accomplie par des réactions sous contrôle cinétique qui forment irréversiblement des liaisons covalentes. Cette absence de réversibilité limite drastiquement les rendements des réactions conduisant à des molécules tridimensionnelles discrètes et empêche la production de polymères bi- ou tridimensionnels cristallins puisque les défauts de structure ne peuvent être corrigés durant la polymérisation. Ainsi, lors de la polymérisation d'une molécule rigide qui oriente dans l'espace des groupements ayant la capacité de former des liaisons covalentes, des polymères amorphes sont presque exclusivement obtenus.²⁹ De tels polymères amorphes ont de nombreuses applications. Par exemple, le Bakélite, formé lors de la réaction entre le phénol et le formaldéhyde – premier polymère synthétique – a été employé extensivement comme isolant thermique et électrique (**Figure 1.6**).³⁰

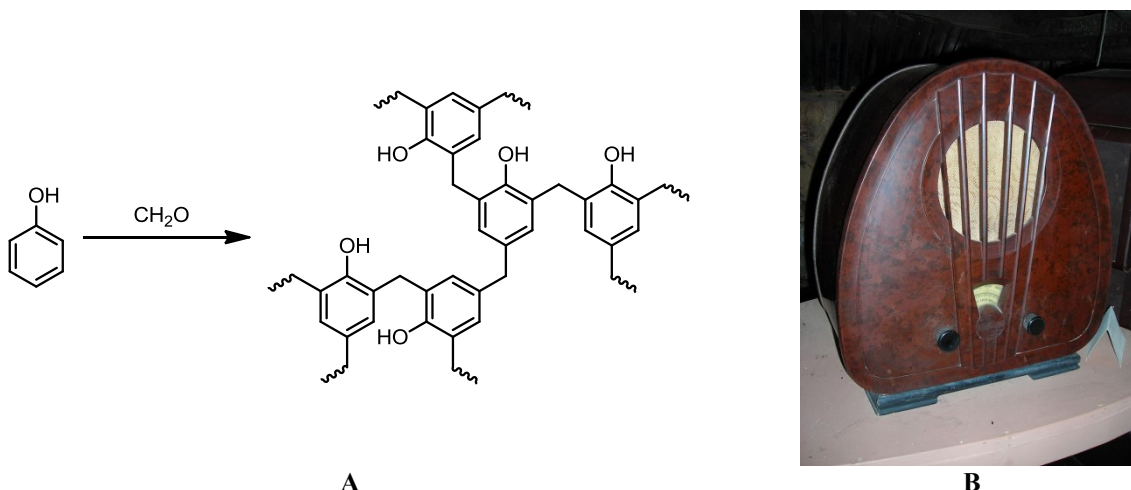


Figure 1.6. (A) Schéma de synthèse du Bakélite. (B) Radio antique en Bakélite.³¹

La recherche sur les polymères tridimensionnels a connu un regain d'intérêt dans les dernières années en raison de leurs applications potentielles en stockage et séparation des gaz.³² Le réseau aromatique poreux PAF-1 est un exemple typique de polymère tridimensionnel amorphe préparé selon les mêmes préceptes que la tectonique moléculaire.³³ Celui-ci est obtenu lors du couplage de Yamamoto³⁴ du tétrakis(4-bromophényl)méthane (**1.6**, **Schéma 1.3**) et présente une surface spécifique extrêmement élevée de 5600 m²/g, telle qu'estimée par l'analyse des isothermes d'adsorption de l'azote selon la théorie Brunauer-Emett-Teller (BET).³⁵

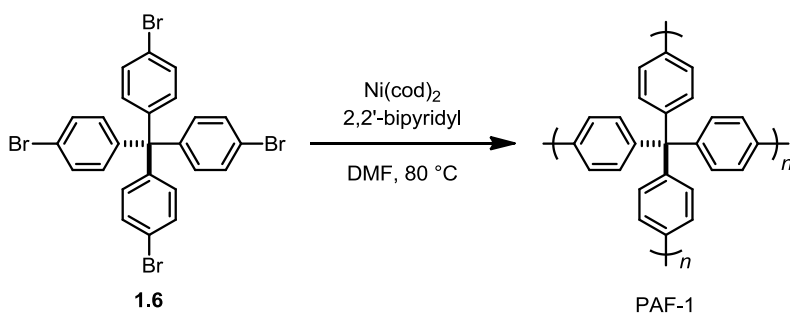


Schéma 1.3. Schéma de synthèse du réseau aromatique poreux PAF-1 obtenu par un couplage de Yamamoto du tétrakis(4-bromophényl)méthane.

La chimie covalente dynamique, qui exploite la formation réversible de liaisons covalentes, offre toutefois le potentiel de créer des macromolécules bi- ou tridimensionnelles cristallines puisque de telles liaisons sont constamment brisées et reformées lors d'une polymérisation.³⁶ Ainsi, avec de telles liaisons covalentes, un contrôle thermodynamique s'établit, permettant la correction spontanée d'erreurs d'assemblage de façon comparable à ce qui a cours en chimie supramoléculaire. Par conséquent, des analogues covalents des systèmes supramoléculaires peuvent être obtenus par l'application de la chimie covalente dynamique avec comme avantage que des structures généralement plus stables sont produites en raison de la force supérieure des liaisons covalentes en comparaison aux interactions non-covalentes. Les polymères bi- ou tridimensionnels cristallins formés par cette méthode sont habituellement nommés réseaux organiques covalents et associés à l'abréviation COF, de l'anglais « Covalent Organic Framework ».

1.3.1 Les réseaux organiques covalents

C'est en 2005 qu'Adrien P. Côté, Omar M. Yaghi et leurs collègues rapportent la préparation des premiers réseaux organiques covalents.³⁷ Ils montrent alors que des réseaux cristallins bidimensionnels de topologie hexagonale, nommés COF-1 et COF-5, sont formés respectivement lors de la déshydratation de l'acide benzène-1,4-diboronique (**1.7**) ou de sa condensation avec le 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphénylène (**1.8**, **Schéma 1.4**).

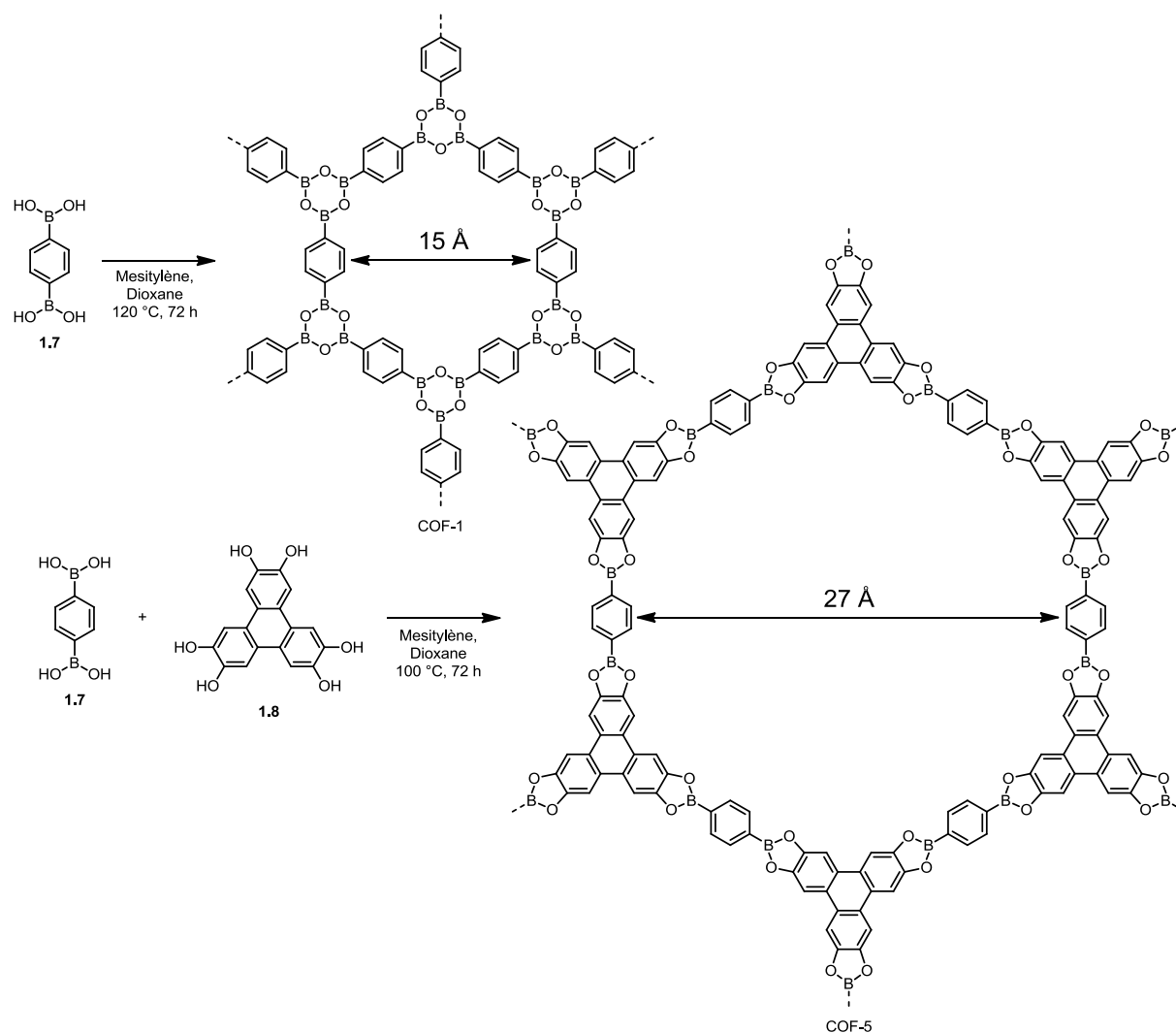


Schéma 1.4. Schémas de synthèse, structures partielles postulées et distance entre deux cycles aromatiques équivalents des réseaux organiques covalents COF-1 et COF-5.

Les réseaux covalents COF-1 et COF-5 sont poreux et présentent des surfaces spécifiques de $711\text{ m}^2/\text{g}$ et de $1590\text{ m}^2/\text{g}$, respectivement, telles qu'estimées par l'analyse des isothermes d'adsorption de l'azote selon la théorie BET. La structure exacte de ces matériaux n'est toutefois pas connue. En effet, ils sont isolés sous forme de poudres microcristallines dont la morphologie est peu définie, ce qui rend notamment impossible les études de diffraction des rayons X sur monocristal (**Figure 1.7**). Ainsi, afin d'obtenir une idée approximative de leur structure, des modèles doivent d'abord être construits par ordinateur. Ensuite, les patrons de

diffraction de ces dits modèles sont simulés puis comparés aux diffractogrammes rayons X expérimentaux de ces poudres. De cette façon, il est possible de conclure que la structure du réseau COF-1 résulte d'un empilement des couches hexagonales plus proche d'une topologie décalée, alors que celle du réseau COF-5 est plus proche d'une topologie éclipse. Cette conclusion s'accorde avec la distribution de la taille des pores de ces matériaux modélisés à partir des isothermes d'adsorption de l'azote.

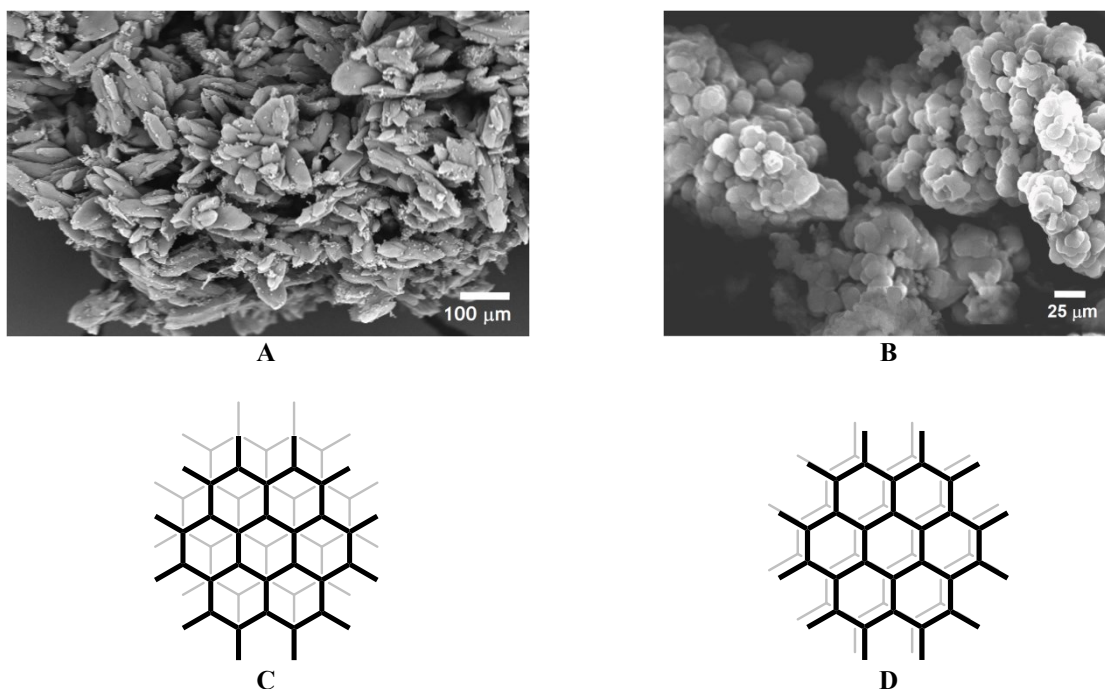


Figure 1.7. Micrographies SEM illustrant la morphologie des réseaux COF-1 (A) et COF-5 (B), et représentations d'un réseau bidimensionnel hexagonal décalé (C) et éclipse (D). Les figures A et B sont reproduites, avec permission, de la référence 37. Copyright 2005 American Association for the Advancement of Science.

Les premiers exemples de réseaux organiques covalents tridimensionnels sont apparus deux ans plus tard, en 2007, et ont aussi été le fruit des recherches du groupe de Yaghi.³⁸ Cette fois encore, c'est la déshydratation d'acides boroniques et la condensation d'esters boroniques avec le 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphénylène (**1.8**) qui ont été mises à profit. Afin d'obtenir des réseaux tridimensionnels, ce sont cette fois des acides boroniques dérivés du

tétraphénylméthane et du tétraphénylsilane qui ont été employés pour produire les réseaux nommés COF-102, COF-103, COF-105 et COF-108 (**Figure 1.8**).

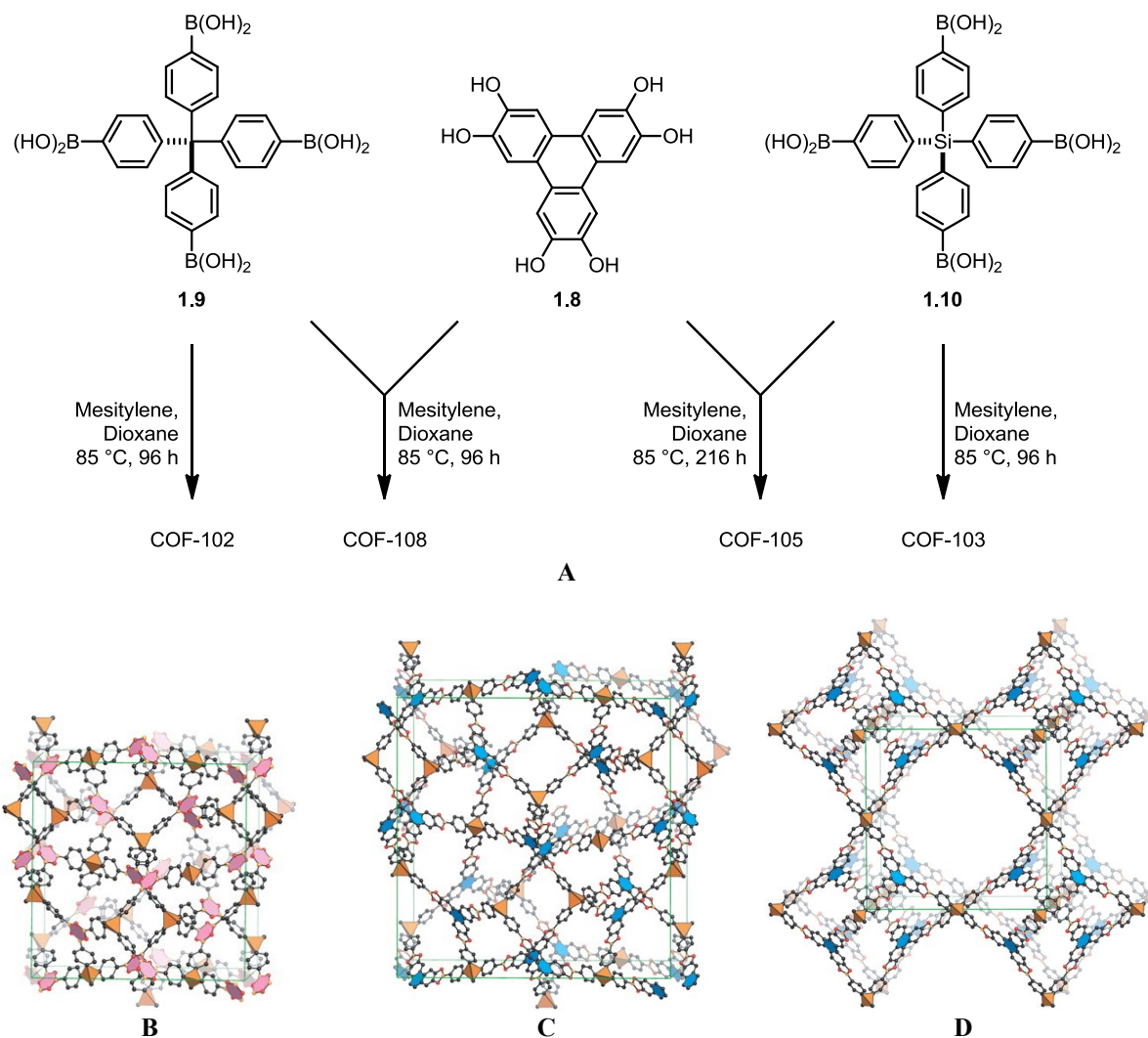


Figure 1.8. (A) Schéma de synthèse et modèles des structures des réseaux (B) COF-102 et COF-103, (C) COF-105 et (D) COF-108 tels qu'approximés par diffraction des rayons X sur poudre. Les figures B-D sont reproduites, avec permission, de la référence 38. Copyright 2007 American Association for the Advancement of Science.

Tout comme c'était le cas pour les réseaux bidimensionnels, ces matériaux sont obtenus sous forme de poudres microcristallines et leur structure tridimensionnelle a été approximée par l'usage de modèles (**Figure 1.9**). Remarquablement, la surface spécifique de ces réseaux est

très élevée, atteignant $4210 \text{ m}^2/\text{g}$ dans le cas du COF-108. Sa très faible densité calculée (0.17 g/cm^3) est idéale pour des applications pratiques et fait des réseaux organiques covalents des candidats de choix pour le stockage des gaz.

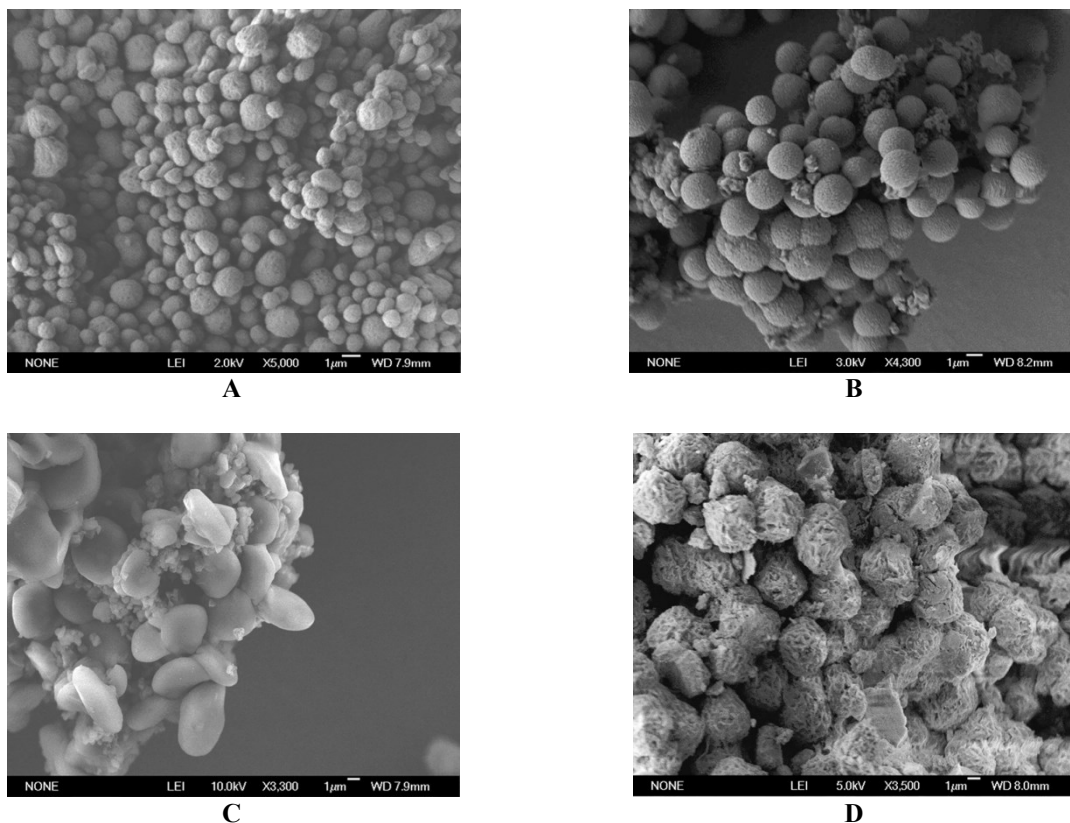


Figure 1.9. Micrographies SEM illustrant la morphologie des réseaux (A) COF-102, (B) COF-103, (C) COF-105 et (D) COF-108. Les figures A-D sont reproduites, avec permission, de la référence 38. Copyright 2007 American Association for the Advancement of Science.

Depuis ces deux publications influentes, plusieurs autres exemples de réseaux organiques covalents sont apparus dans la littérature.³⁹ On peut déduire de ces études qu’afin d’obtenir un réseau organique covalent cristallin, il est nécessaire que son assemblage soit réversible et que la topologie des réactifs soit conservée dans la structure du réseau. Malgré ces restrictions somme toute peu contraignantes, la chimie du bore domine amplement ce domaine et les exemples de réseaux bidimensionnels sont beaucoup plus nombreux que ceux tridimensionnels. Un inconvénient majeur des composés du bore est que les réseaux covalents

qui en découlent sont sensibles à l'hydrolyse, étant souvent dégradés par l'humidité ambiante.⁴⁰ Aussi le développement de nouvelles méthodologies de synthèse des réseaux organiques covalents suscite-t-il un intérêt marqué. Malgré tout, seules deux alternatives ont été développées à ce jour, soit la cyclotrimérisation des nitriles et la condensation d'amines et d'hydrazines avec des aldéhydes (**Figure 1.10**).

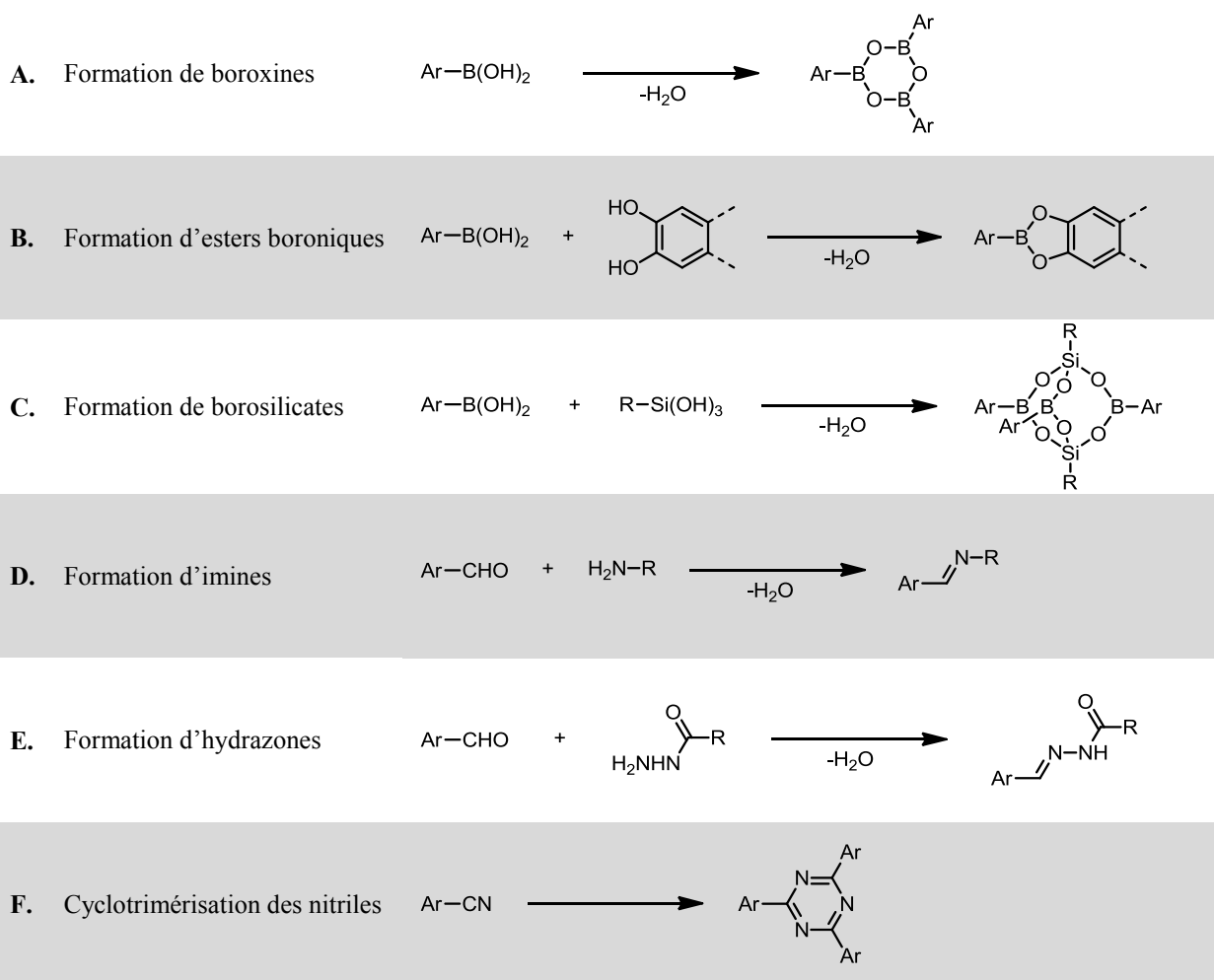


Figure 1.10. Réactions ayant été employées avec succès pour la synthèse de réseaux organiques covalents.

Deux exemples de réseaux organiques covalents, COF-300⁴¹ et CTF-2⁴², obtenus par ces méthodologies alternatives sont illustrés au **Schéma 1.5**. Il est à noter que la cyclotrimérisation de nitriles en triazines constitue le seul exemple où des réseaux covalents cristallins ont été obtenus par un processus d'addition plutôt que de condensation. Il semble toutefois difficile d'établir des conditions où la réversibilité de cette réaction est rapide, comme en témoigne la faible cristallinité des matériaux produits par cette méthodologie.⁴³

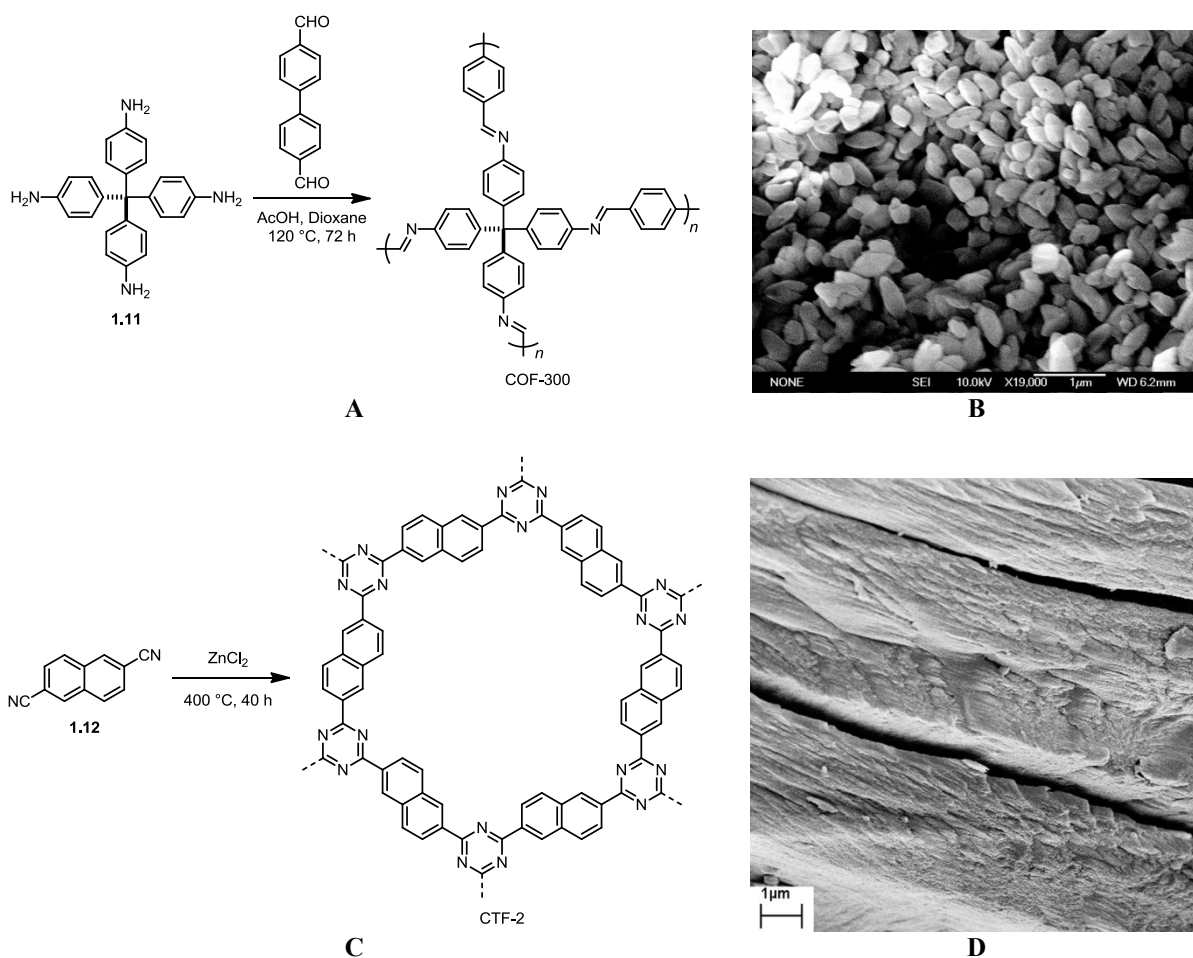


Schéma 1.5. (A) Schéma de synthèse et (B) image SEM illustrant la morphologie du COF-300. (C) Schéma de synthèse et (D) micrographie SEM illustrant la morphologie du CTF-2. La figure B est reproduite, avec permission, de la référence 41. Copyright 2009 American Chemical Society. La figure D est reproduite, avec permission, de la référence 42. Copyright 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

La morphologie microcristalline des réseaux organiques covalents empêche la détermination précise de leur structure, à un point tel qu'il a été suggéré que les structures rapportées de tous les réseaux organiques covalents bidimensionnels devaient être réexaminées.⁴⁴ Jusqu'à tout récemment, seule la diffraction des rayons X sur poudre était employée afin d'approximer la structure de ces réseaux. Cependant, en 2013, une meilleure approximation de la structure d'un réseau organique covalent a pu être obtenue grâce à la technique de diffraction électronique par rotation.⁴⁵ Dans cet exemple, la structure du réseau covalent COF-320 a pu être résolue avec un facteur de fiabilité ($R_1 [I > 2\sigma(I)]$) de 31.0 %.⁴⁶ Bien qu'il y ait là une amélioration significative comparativement aux modèles précédents, non seulement l'étude cristallographique d'un composé modèle a ici été nécessaire, mais la fiabilité de la structure cristalline déterminée demeure encore très mauvaise.

1.4 Matériaux sous la forme de monocristaux macroscopiques

La préparation de monocristaux de grande taille est, selon les matériaux, au mieux un défi considérable, au pire un rêve encore à atteindre. Malgré les difficultés de préparation qu'ils posent, de tels matériaux trouvent un nombre considérable d'applications. Par exemple, le saphir est utilisé dans les montres comme surface résistante aux égratignures, le silicium monocristallin est employé dans la fabrication de panneaux solaires et des monocristaux de phosphate de monopotassium pesant plus d'une tonne sont essentiels à la fabrication des lentilles au cœur du multiplicateur de fréquence optique à la National Ignition Facility (**Figure 1.11**).⁴⁷ Le diamant est un autre exemple de matériau cristallin ayant de multiples applications. Cependant, contrairement aux exemples ci-haut – tous de nature ioniques ou métalliques – le diamant est constitué de fortes liaisons covalentes et la difficulté de sa préparation s'en voit largement accrue. En effet, bien qu'il soit possible de préparer des diamants artificiels de très haute qualité, le plus gros diamant clair synthétique jamais produit n'a qu'une masse de 3 ct (0.6 g).⁴⁸ En comparaison, le diamant *Cullinan I*, soit le plus gros diamant clair du monde, a une masse de 530.2 ct (106 g)!

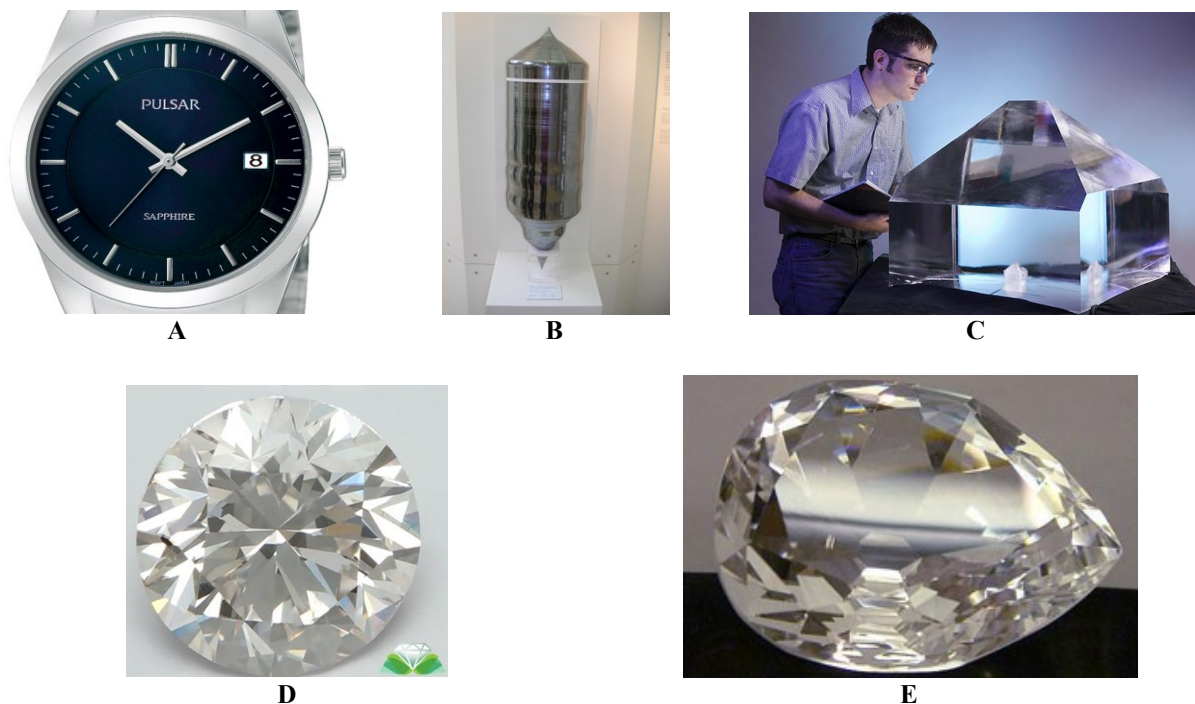


Figure 1.11. (A) Montre munie d'un monocristal de saphir. (B) Monocristal de silicium. (C) Monocristal de phosphate de monopotassium. (D) Plus gros diamant clair synthétisé à ce jour. (E) Diamant Cullinan I « *Great Star of Africa* ».

1.5 Objectifs de la thèse

Nous avons vu que les réseaux organiques covalents ne présentent aucune forme définie au-delà du micromètre, ce qui non seulement empêche la résolution précise de leur structure par diffraction des rayons X sur monocristal, mais rend aussi impensable d'autres applications où des cristaux de grandes tailles seraient requis, par exemple pour des applications optiques. Une conséquence inévitable de l'incertitude structurale des réseaux organiques covalents est que les relations entre leur structure microscopique et leurs propriétés macroscopiques ne peuvent être établies avec confiance. Afin de pallier ces limitations, le but initial de notre projet de recherche était d'accomplir la préparation de réseaux organiques covalents sous la forme de monocristaux de dimensions relativement grandes. Notre hypothèse était qu'en émulant la cristallisation des molécules simples il serait envisageable que la polymérisation des réseaux organiques covalents conduise à des matériaux monocristallins. Pour ce faire, nous avons opté pour une stratégie de polymérisation par addition plutôt que par la voie usuelle de

condensation. En effet, lors d'une polymérisation par condensation, l'équilibre entre les monomères et ses agrégats dépend de la concentration d'une petite molécule – l'eau par exemple – produite lors de la condensation. Puisque la concentration de celle-ci ne peut être constante lors de la polymérisation, les conditions d'équilibre varient inévitablement au cours de la procédure. L'effet de la variation de la concentration en eau sur les dimensions d'un réseau organique covalent produit par une réaction de déshydratation a d'ailleurs été récemment mis en évidence récemment par Smith et Dichtel.⁴⁹ Au contraire, la polymérisation par addition ne dépend pas de la formation de petites molécules et, en cela, elle ressemble beaucoup plus au phénomène de cristallisation classique.

Pour parvenir à nos fins, nous avons choisi d'étudier des composés rigides comprenant de multiples groupements nitroso. Ce choix repose sur le fait qu'en solution, les nitrosoarènes sont en équilibre avec leurs dimères : les azodioxydes. Ainsi, en appliquant les principes de la tectonique moléculaire, on peut prévoir la formation de réseaux bien définis, par exemple la formation d'un réseau diamantoïde de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane (**1.13**, **Figure 1.12**).

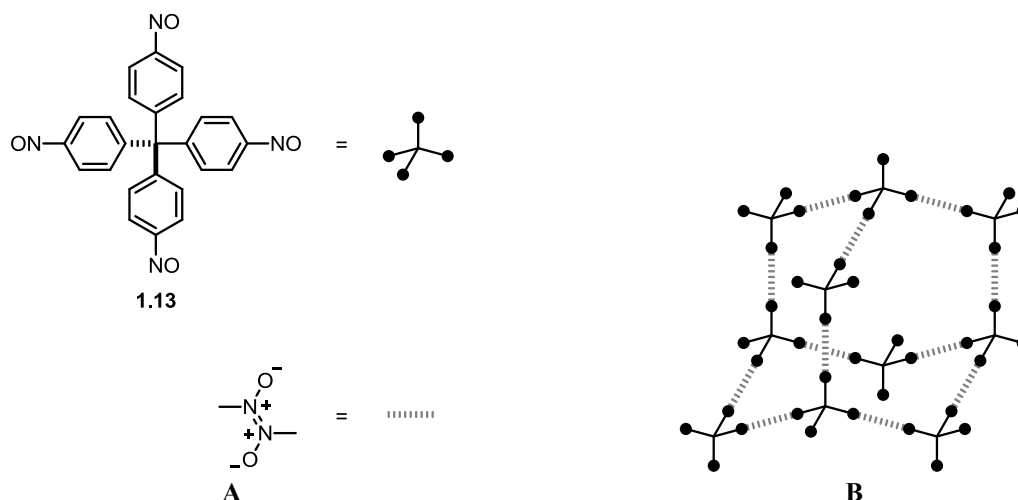


Figure 1.12. (A) Structures du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane et d'un azodioxyde formé par la dimérisation de deux groupes nitroso. (B) Représentation partielle de la structure du réseau diamantoïde anticipé résultant de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane.

Dans cette perspective, le chapitre 2 couvre la littérature sur la dimérisation des nitrosoarènes; le chapitre 3 décrit la conception des différents composés polynitroso – les monomères – étudiés dans le cadre de cette thèse ainsi que l’analyse des paramètres thermodynamiques qui leur sont associés; le chapitre 4 porte sur la synthèse des monomères et sur le développement d’une nouvelle méthodologie de synthèse des composés polynitroso; le chapitre 5 est consacré à l’étude de la polymérisation des composés polynitroso et à l’analyse de la structure et des propriétés des réseaux covalents qui en résultent; et le chapitre 6 rapporte l’analyse de la structure à l’état cristallin des composés polynitroso ayant cristallisés sous une forme monomérique.

A capacity, and taste, for reading, gives access to whatever has already been discovered by others. It is the key, or one of the keys, to the already solved problems. And not only so. It gives a relish, and facility, for successfully pursuing the unsolved ones.

– Abraham Lincolnⁱ

Chapitre 2

La dimérisation des nitrosoarènes

2.1 Introduction

L'équilibre qui existe entre les nitrosoarènes et leurs dimères – les azodioxydes – est certainement la propriété la plus fascinante de ces composés (**Schéma 2.1**). Il est au cœur de cette thèse. En effet, c'est cet équilibre qui est ultimement exploité dans la préparation des réseaux covalents présentés au chapitre 5. Aussi, afin d'établir la base théorique sous-jacente aux discussions à venir, ce chapitre couvre-t-il extensivement les caractéristiques structurales des nitrosoarènes et de leurs dimères, ainsi que les détails mécanistiques et thermodynamiques de l'équilibre qui les unit.⁵⁰ Nous le verrons, même après 140 ans de recherche, le comportement subtil et complexe des nitrosoarènes demeure encore aujourd'hui une source de questionnement, d'obstacles et d'opportunités dans la poursuite de nouvelles applications.

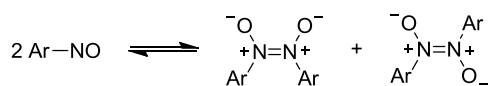


Schéma 2.1. Équilibre entre les nitrosoarènes et les azodioxydes.

ⁱ « Une capacité, et un goût, pour la lecture, donne accès à tout ce qui a déjà été découvert par d'autres. Elle est la clé, ou une des clés, aux problèmes déjà résolus. Et non seulement cela. Elle donne un appétit, une facilité pour poursuivre avec succès ceux non résolus. » *Discours à la Société Agricole de l'État du Wisconsin*, Milwaukee, 1859.

2.2 La structure des nitrosoarènes et des azodioxydes

2.2.1 Perspective historique⁵¹

C'est en 1874 que sont préparés les premiers nitrosoarènes par le chimiste allemand Adolf von Baeyer.^{52,53,54} On aura tôt fait de constater que les nitrosoarènes présentent un étrange comportement : en solution, ils arborent une couleur vive – verte ou bleue – alors qu'à l'état solide, bien qu'ils conservent parfois cette couleur, on les retrouve habituellement incolores ou jaunes pâles. Ce mystérieux phénomène sera partiellement élucidé dès 1891 alors que Behrend et König isolent un solide incolore en tentant de préparer le α -nitrosotoluène (PhCH_2NO).⁵⁵ L'étude cryoscopique de ce composé indiquera qu'il s'agit en fait d'un dimère du composé qu'ils ciblaient. En se basant en partie sur ces résultats, Piloty propose en 1898 que les composés *C*-nitroso peuvent exister sous deux formes distinctes : une forme bimoléculaire incolore ou jaune ou une forme monomoléculaire, verte ou bleue (**Schéma 2.2**).⁵⁶

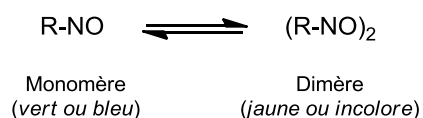


Schéma 2.2. Équilibre entre les composés *C*-nitroso et leurs dimères.

La structure exacte des dimères n'était pas connue à cette époque, et des structures cycliques de type tête-à-queue **2.1**^{57,58} et tête-à-tête **2.2**⁵⁹ – toutes deux incorrectes – ont longtemps été employées (**Figure 2.1**). Ce n'est qu'au début des années 1930 que la connectivité des dimères des composés *C*-nitroso sera définitivement établie. À cette époque, Hammick et ses collègues mesurent le moment dipolaire de plusieurs dimères des composés *C*-nitroso. Notamment, ils obtiennent une valeur d'environ 1.6 D pour le moment dipolaire du dimère du nitrosomésitylène.^{60,61} Sur la base de ces observations et d'autres données, ils rejettent les structures **2.1** et **2.2** et postulent plutôt qu'une liaison simple lie les deux atomes d'azote tel que représenté par la structure **2.3**. La force élevée anticipée d'une liaison $\text{N}=\text{N}$ ainsi que

l'absence prévue de moment dipolaire d'un isomère *trans* centrosymétrique les ont ainsi conduits à rejeter les structures correctes des azodioxydes *cis* et *trans* **2.4** et **2.5**.

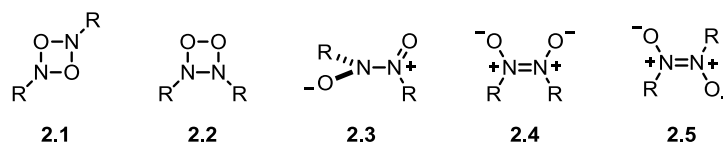


Figure 2.1. Différentes structures employées pour représenter les dimères des composés *C*-nitroso.

Les premières études cristallographiques des azodioxydes sont rapportées indépendamment par Fenimore⁶² et Hodgkin⁶³ en 1950. Non seulement ces études démontrent-elles que les groupements azodioxy des dimères du 1,3,5-tribromonitrosobenzène, du 4-bromonitrosobenzène et du 4-chloronitrosobenzène sont de configuration *trans*, mais elles soutiennent aussi que la longueur des liaisons N–N de ces composés varie entre 1.3 Å et 1.4 Å, soit une valeur proche d'un double lien N–N. Ceci suggère que, parmi les trois formes canoniques décrivant une telle structure, celle impliquant une liaison N–N double prédomine (**Schéma 2.3**). La mesure d'un moment dipolaire non nul pour le dimère *trans* du nitrosomésitylène par Hammick et ses collègues découle potentiellement d'approximations injustifiées⁶⁴ et peut aussi émaner de l'absence d'un centre d'inversion dans cette structure, une possibilité qu'avaient négligée ces chercheurs.⁶²

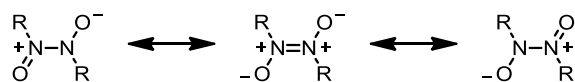


Schéma 2.3. Formes canoniques décrivant la structure des azodioxydes *trans* formés lors de la dimérisation des nitrosoarènes.

Le fait qu'une structure rigide résulte de la dimérisation des nitrosoarènes entraîne la possibilité d'isomérisie géométrique dans ces composés.⁶⁵ En 1955, Gowenlock et Trotman rapportent que le nitrosométhane forme un dimère *cis*⁶⁶ et dès 1957, Lüttke identifie pour la première fois, par spectroscopie infrarouge, des azodioxydes *cis* formés par la dimérisation des nitrosoarènes.^{67,68} Bien que cela soit relativement rare, certains nitrosoarènes forment des dimères *cis* à l'état solide. Parmi eux, notons le *cis*-azodioxybenzène – le dimère du nitrosobenzène – dont la structure cristalline a été résolue en 1970.⁶⁹

Enfin, précisons que le 4-nitrosophénol et ses dérivés échappent aux considérations exposées ci-haut car la tautomérisation de ces composés en monoximes de la 1,4-benzoquinone est généralement favorisée (**Schéma 2.4**).⁷⁰

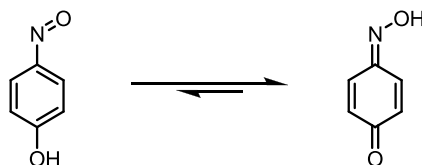


Schéma 2.4. Équilibre entre le 4-nitrosophénol et la monoxime de la 1,4-benzoquinone.

Le comportement complexe unique des nitrosoarènes a eu comme conséquence que près d'un siècle s'est écoulé de la synthèse des premiers nitrosoarènes jusqu'à l'élucidation de leurs structures. Depuis, les avancées en spectroscopie, en cristallographie et en chimie computationnelle ont permis l'obtention d'informations très détaillées sur la structure des nitrosoarènes et des azodioxydes.

2.2.2 Géométries des nitrosoarènes

La nature du cycle aromatique des nitrosoarènes détermine leur comportement en solution et à l'état solide. L'influence du substituant aryle s'exprime principalement sous deux aspects : les effets stériques, imposés par la substitution en *ortho* du groupe nitroso, qui affectent l'orientation du groupe nitroso par rapport au cycle aromatique et les effets électroniques, causés par la présence de groupements électrodonneurs en *ortho* et *para* du groupe nitroso.⁶⁷ L'impact des groupements électrodonneurs s'explique par la résonance, où la délocalisation d'électrons des substituants en *ortho* et *para* du groupe nitroso mène à une forme mésomère quinoïdale (**Schéma 2.5**). Deux conséquences de la présence de groupements électrodonneurs en *para* du nitrosobenzène sont le raccourcissement de liaison C–N liant de cycle aromatique au groupe nitroso et, dans une moindre mesure, l'élongation de la liaison N–O du groupe nitroso.⁷¹ En effet, tant les études cristallographiques que les calculs théoriques confirment ce phénomène. Le **Tableau 2.1** compile les données structurales des nitrosoarènes, telles que déterminées par calculs théoriques et par cristallographie, mais omet les structures présentant un désordre important ou une faible précision. On remarque que les distances mesurées par diffraction des rayons X présentent parfois une divergence importante avec celles calculées, soit une indication que l'empilement cristallin affecte significativement la structure des nitrosoarènes à l'état solide. Il est à noter que, dans toutes les structures présentées au **Tableau 2.1**, les groupes nitroso sont approximativement coplanaires avec les cycles aromatiques, ce qui rend possible l'effet mésomère dans ces structures.

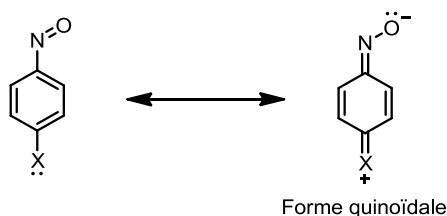



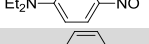

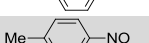
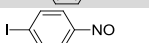
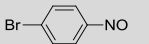
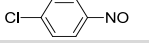
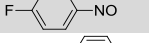
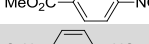


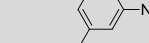

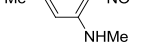
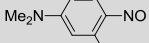

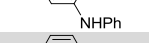
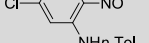
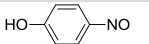
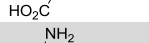
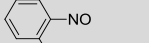


Schéma 2.5. Stabilisation des nitrosoarènes par résonance.

Tableau 2.1. Détails des structures des nitrosoarènes tels que déterminés par calculs théoriques et par diffraction des rayons X sur monocristal (XRD).

Ar-NO	Méthode	d _{CN} (Å)	d _{NO} (Å)	∠CCNO (°)	Référence
	B3LYP/6-31G**	1.441	1.223	-	72
	B3LYP/6-311++G**	1.441	1.214	-	73
	XRD ^a	1.3402	1.3031	0.49	74
	XRD ^b	1.3588	1.2823	3.35	75
	XRD ^c	1.4375 1.4575	1.2526 1.2155	0.25 2.45	76
	XRD	1.404(5)	1.255(5)	2.51	77
	B3LYP/6-31G**	1.428	1.227	-	72
	XRD	1.3179	1.2168	3.95	78
	B3LYP/6-31G**	1.437	1.224	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.441	1.222	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.440	1.223	-	72
	XRD	1.46(2)	1.15(2)	3.18	79
	B3LYP/6-31G**	1.440	1.223	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.470	1.197	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.445	1.221	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.450	1.219	-	72
	XRD	1.410(7)	1.22(1)	8.65	80
	B3LYP/6-31G**	1.446	1.220	-	72
	XRD	1.451(4)	1.229(3)	0.75	81
	XRD ^c	1.370(2) 1.354(2)	1.254(2) 1.254(2)	1.22 0.67	82
	XRD	1.3700	1.2378	2.86	83
	XRD	1.388(3)	1.258(2)	1.52	84
	XRD	1.382(2)	1.259(2)	0.40	84
	XRD	1.4255	1.2339	0.26	85
	XRD ^c	1.349(4) 1.352(3)	1.281(4) 1.285(4)	7.24 3.79	86
	XRD	1.416(2)	1.232(2)	1.97	87
	XRD	1.429(2)	1.228(1)	1.59	87

^a Trihydrate^b Hexahydrate^c La maille du cristal contient deux molécules indépendantes et les données sont rapportées pour les deux.

2.2.3 Géométries des *cis*-azobenzènedioxydes

Bien que les azodioxydes de configuration *cis* prédominent souvent en solution (*vide infra*), ils sont rarement observés à l'état solide. Le **Tableau 2.2** présente les données structurales des quelques *cis*-azodioxybenzènes dont la structure a été résolue par diffraction des rayons X ainsi que celles des structures calculées aux fins de comparaison. Puisque la répulsion stérique entre les cycles aromatiques des azodioxydes *cis* empêche une orientation coplanaire entre ces cycles aromatiques et les groupes azodioxy, la substitution des cycles aromatiques n'a pratiquement aucun effet sur les distances des liaisons N–N et N–O dans ces structures. En effet, les calculs convergent vers des distances presque identiques pour les dimères *cis* du 4-nitronitrosobenzène et du 4-nitrosotoluène. Similairement, aucune différence significative n'est observée dans les données cristallographiques des dimères *cis* du perfluoronitrosobenzène et du 2-nitrosoanisole.

Tableau 2.2. Détails des structures des *cis*-azobenzènedioxydes tels que déterminés par calculs théoriques et par diffraction des rayons X sur monocristal (XRD).

Ar-NO monomère	Méthode	d _{NN} (Å)	d _{CN} (Å)	d _{NO} (Å)	∠Ar–CNO (°)	Réf.
	B3LYP/6-31G**	1.342	-	1.260	-	72
	XRD	1.3212	1.4534, 1.4638	1.2667, 1.2615	68.24, 64.69	88
	B3LYP/6-31G**	1.342	-	1.260	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.344	-	1.258	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.344	-	1.259	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.343	-	1.259	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.342	-	1.259	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.345	-	1.258	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.348	-	1.256	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.344	-	1.258	-	72
	XRD	1.324	1.439, 1.440	1.268, 1.268	73.29, 72.84	89
	XRD ^a	1.316(2) 1.319(2)	1.452(2), 1.449(2) 1.450(2), 1.448(2)	1.271(2), 1.260(2) 1.265(2), 1.267(2)	72.92, 79.11 75.64, 63.19	90

^a La maille du cristal contient deux molécules indépendantes et les données sont rapportées pour les deux.

2.2.4 Géométries des *trans*-azobenzènedioxydes

Les azodioxydes de configuration *trans* sont communément observés à l'état solide et ont fait l'objet de nombreuses études cristallographiques. Le **Tableau 2.3** présente des données structurales d'une série de *trans*-azobenzènedioxydes ayant été obtenues par calculs théoriques et par diffraction des rayons X. De façon analogue aux *cis*-azobenzènedioxydes, on constate que la substitution des cycles aromatiques n'a pratiquement aucun effet sur les distances des liaisons N–N et N–O. En effet, il n'y a que peu de changements entre les dimères substitués par des groupes électrodonneurs et ceux substitués par des groupes électroattracteurs. Les angles mesurés entre les plans définis par les cycles aromatiques et ceux définis par les groupes azodioxyde varient entre 52.78° et 87.02°, ce qui limite la possibilité de résonance dans ces structures. Des variations importantes de la longueur des liaisons N–N (1.28-1.39 Å) et N–O (1.18-1.31 Å) sont toutefois observées dans certaines structures cristallines des *trans*-azodioxydes plus complexes, ce qui indique que le groupement azodioxy comporte une certaine flexibilité structurale pouvant varier selon la nature de l'empilement cristallin.

Nous venons de le voir, la structure des nitrosoarènes et de leurs dimères – les azobenzènedioxydes – a été étudiée extensivement et peu d'incertitudes demeurent à ce sujet. Dans ces composés, l'influence des substituants sur les cycles aromatiques s'explique principalement par la présence ou l'absence d'effet mésomère, mais plusieurs questions subsistent néanmoins : pourquoi certains nitrosoarènes s'associent-ils spontanément en dimères alors que d'autres maintiennent une forme monomérique, même à l'état solide ? Comment explique-t-on la dissociation facile de la plupart de ces dimères et par quel mécanisme la dimérisation opère-t-elle ?

Tableau 2.3. Détails des structures des *trans*-azobenzènedioxydes tels que déterminés par calculs théoriques et par diffraction des rayons X sur monocristal (XRD).
$$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ | \\ \text{Ar} - \text{N} = \text{N}^+ - \text{O}^- \\ | \\ \text{Ar} \end{array}$$

Ar-NO monomère	Méthode	d _{NN} (Å)	d _{CN} (Å)	d _{NO} (Å)	∠Ar-CNO (°)	Réf.
	B3LYP/6-31G**	1.332	-	1.271	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.332	-	1.274	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.332	-	1.270	-	72
	XRD	1.316(5)	1.468(6)	1.279(5)	61.40	91
	B3LYP/6-31G**	1.333	-	1.271	-	72
	XRD	1.299(7)	1.455(9)	1.267(7)	57.42	92
	B3LYP/6-31G**	1.332	-	1.271	-	72
	XRD	1.319(3)	1.452(4)	1.265(4)	53.38	93
	B3LYP/6-31G**	1.332	-	1.272	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.334	-	1.269	-	72
	B3LYP/6-31G**	1.335	-	1.268	-	72
	XRD	1.35(1)	1.45(1)	1.252(9), 1.24(1)	56.51, 56.53	94
	B3LYP/6-31G**	1.332	-	1.269	-	72
	XRD	1.3078	1.4597	1.2677	71.30	88
	XRD	1.319(2)	1.458(2)	1.269(2)	74.17	87
	XRD	1.323(2)	1.467(2)	1.267(2)	87.02	95
	XRD	1.313(2)	1.471(2)	1.268(2)	76.58	87
	XRD	1.325(1)	1.461(1)	1.263(2)	72.91	96
	XRD	1.39(3)	1.51(2), 1.53(2)	1.31(3), 1.29(3)	85.34, 69.08	97
	XRD	1.277(2)	1.446(2)	1.181(4)	52.78	98
	XRD	1.326(4)	1.446(5)	1.255(5)	83.81	99

2.3 Le mécanisme de la dimérisation

Lüttke offre en 1959 une base théorique pour expliquer la facilité de la dissociation des azodioxydes.¹⁰⁰ Selon lui, la réorganisation électronique ayant lieu lors de ladite dissociation est responsable de sa faible énergie d'activation. Il suffit d'établir une corrélation des niveaux énergétiques pour réaliser l'ampleur de cette réorganisation (**Figure 2.2**).

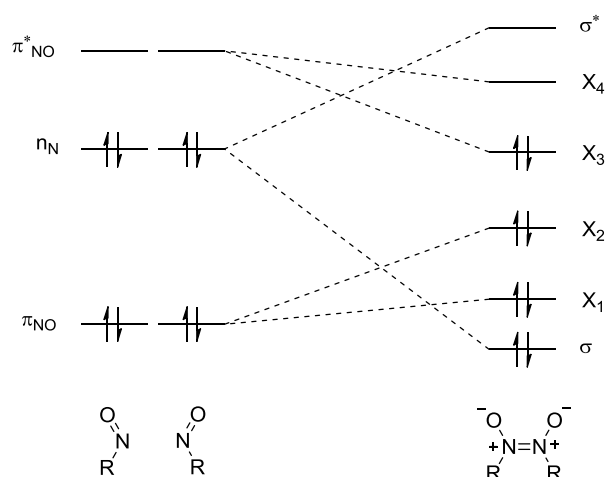


Figure 2.2. Diagramme de corrélation des niveaux d'énergie pour la dimérisation d'un composé C-nitroso en dimère *cis* (adapté du travail de Hoffmann et collègues).¹⁰¹ Les niveaux d'énergie X₁-X₄ correspondent aux quatre orbitales π du système azodioxy.

La conséquence de cette réorganisation est que, lors de l'élongation de la liaison N=N conduisant à sa rupture, il arrive un point où le renforcement des liaisons π N–O compense la perte énergétique engendrée par le bris de la liaison N–N (**Figure 2.3**). Cette analyse est instructive car elle met en évidence le comportement inhabituel de composés C-nitroso et aide à expliquer pourquoi Hammick et d'autres pionniers de ce domaine ont, à tort, rejeté les azodioxydes comme produits de dimérisation compte tenu des propriétés inattendues de cette liaison N=N particulière.

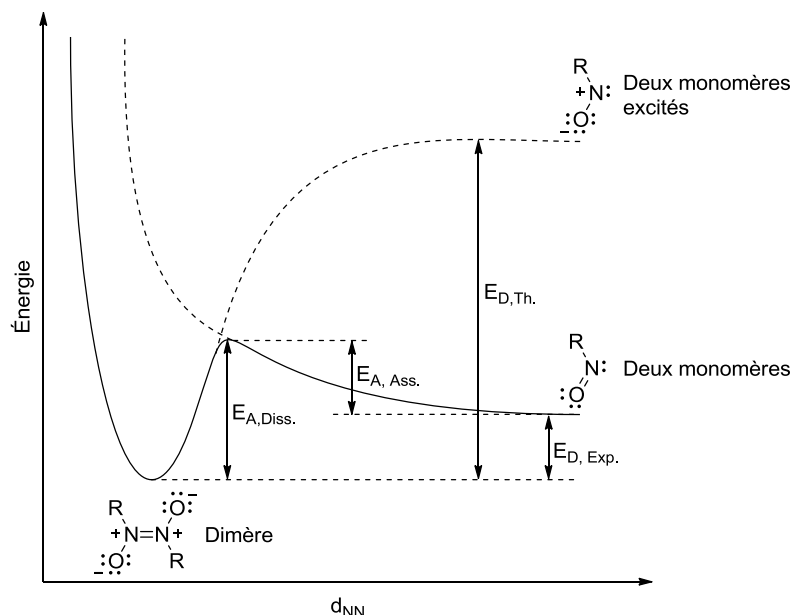


Figure 2.3. Diagramme d'énergie potentielle du système monomère-dimère des nitrosoarènes tel que décrit par Lüttke.¹⁰⁰ d_{NN} = Distance interatomique N–N; $E_{A,Diss.}$ = énergie d'activation pour la dissociation; $E_{A,Ass.}$ = énergie d'activation pour l'association; $E_{D,Th.}$ = énergie de dissociation théorique omettant la réorganisation électronique; $E_{D,Exp.}$ = énergie de dissociation expérimentale.

La description offerte par Lüttke s'avère toutefois une simplification puisqu'elle suppose que le potentiel énergétique de la réaction ne dépend que de la distance interatomique N–N. Or, l'orientation spatiale relative des deux fragments nitroso impliqués dans cette réaction influence dramatiquement l'énergie du chemin réactionnel. En effet, Roald Hoffmann et ses collègues ont montré en 1970 que la réorganisation électronique qui a lieu lors de la dimérisation ou de la dissociation des nitrosoarènes est interdite par symétrie si les groupements nitroso s'approchent ou s'éloignent dans un même plan.¹⁰¹ Par conséquent, une telle approche sera associée à une haute énergie. De plus, lorsqu'on considère qu'une telle approche, dite de moindre mouvement, force deux paires d'électrons à partager le même espace, il devient évident que ce chemin réactionnel est associé à une haute énergie d'activation.

En employant la méthode étendue de Hückel,¹⁰² Hoffmann et ses collègues ont pu optimiser la trajectoire d'approche de deux molécules de HNO conduisant à la formation d'azodioxydes *cis* ou *trans*. Leurs calculs indiquent qu'à une distance N–N de 2.5-3.5 Å, une orientation approximativement perpendiculaire (104-106°) des deux molécules de HNO est préférée, où la paire d'électrons libre d'un groupe nitroso attaque l'orbitale π^* d'un autre, à l'instar d'une attaque nucléophile sur un carbonyle.¹⁰³ Par ailleurs, ces mêmes auteurs concluent qu'aucune barrière enthalpique ne s'oppose aux approches conduisant aux azodioxydes *cis* ou *trans*, lesquels partagent des profils énergétiques quasi identiques.

Après l'émergence des méthodes computationnelles quantiques, plusieurs chercheurs ont revisité l'étude de la dimérisation de HNO. En 1994, Lüttke *et al.* ont rapporté une série de calculs à deux niveaux de théorie (MP4(SDTQ)//MP2/6-31G* et QCISD(T)//QCISD/6-31G*), qui ont partiellement confirmé les conclusions de Hoffmann et ses collègues. En particulier, ils ont estimé à >600 kJ/mol l'énergie d'activation du chemin réactionnel où les fragments s'approchent dans un plan.¹⁰⁴ Par contre, ils ont évalué, dans cette même étude, à 45-46 kJ/mol l'énergie d'activation où l'approche est optimale. Cette conclusion a plus tard été soutenue par Uggerud et ses collègues, qui ont alors calculé une valeur de 44 kJ/mol au niveau de théorie MP4/6-311+G(2df,2dp)//MP2/6-31G(d,p).¹⁰⁵

En 2011, Fehling et Friedrichs ont publié des calculs subséquents au niveau B3LYP/aug-cc-pVTZ de la théorie qui révèlent de nouveau qu'aucune barrière énergétique ne s'oppose à la dimérisation de HNO.¹⁰⁶ Ces auteurs proposent en plus que l'unique obstacle à la dimérisation de HNO est entropique, résultant d'un état de transition très ordonné. Dans toutes ces études théoriques, les états de transition calculés en phase gazeuse pour la dimérisation HNO en dimère *trans* sont remarquablement similaires. Ceux-ci partagent tous une symétrie C_i où les molécules de HNO sont orientées dans des plans parallèles (**Figure 2.4**). Cette orientation alloue la stabilisation énergétique de l'état de transition par des interactions mutuelles entre les orbitales n et π^* .

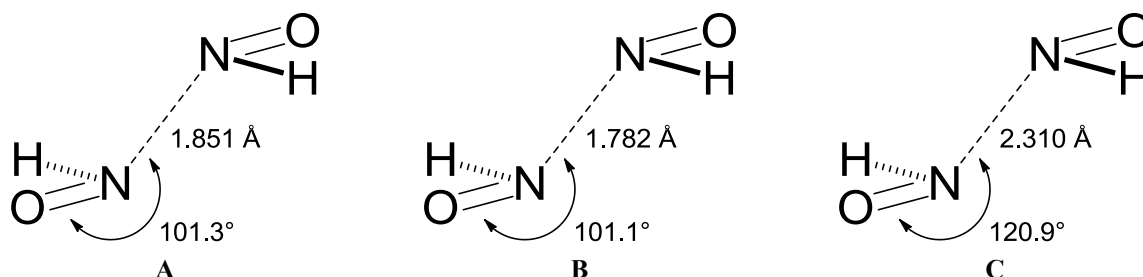


Figure 2.4. États de transition pour la dimérisation de HNO en dimère *trans* en phase gazeuse tels que calculés (A) par Lüttke *et al.*,¹⁰⁴ (B) par Uggerud et ses collègues¹⁰⁵ et (C) des données rapportées par Fehling and Friedrichs.¹⁰⁶

2.3.1 L'isomérisation *cis-trans* des azodioxydes

Peu d'intérêt a été porté au mécanisme de l'isomérisation *cis-trans* des azodioxydes et la plupart des études se limitent à l'isomérisation des dimères des nitrosoalcanes. Néanmoins, nous le verrons, les conclusions tirées pour ces composés sont aussi valables pour les nitrosoarènes. D'entrée de jeu, deux processus distincts s'imposent afin d'expliquer l'isomérisation *cis-trans* des azodioxydes : la rotation autour du lien N–N et la dissociation en monomères suivie de la réassociation en dimères (**Schéma 2.6**).

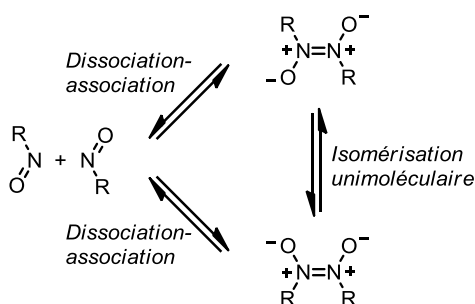
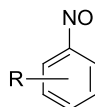


Schéma 2.6. Deux voies potentielles de l'isomérisation des azodioxydes.

La première étude cinétique de l'isomérisation des dimères des nitrosoalcanes est rapportée par Chaudhry et Gowenlock en 1968, mais celle-ci était contrariée par la formation d'oximes faisant compétition au processus d'isomérisation.¹⁰⁷ En 1972, Wajer et de Boer constatent que, dans l'acétonitrile, la formation d'oximes est supprimée. Ceci leur permet d'étudier la conversion *cis-trans* des dimères du nitrosométhane et du nitrosocyclohexane.¹⁰⁸ Leurs données cinétiques s'accordent avec un mécanisme par dissociation-association, mais n'expliquent pas les causes de ce phénomène. Cette explication viendra en 1982 lorsque Minato, Yamabe et Oda analysent ce phénomène par calculs théoriques *ab initio*.¹⁰⁹ Leur analyse montre en effet que l'isomérisation *cis-trans* unimoléculaire des azodioxydes est interdite par symétrie des orbitales moléculaires. En 1987, une étude RMN du nitrosobenzène réalisée par Orrell et ses collègues confirme la généralité des résultats de Wajer et de Boer.¹¹⁰ Ils montrent alors par une expérience 2D-EXSY que la vitesse d'isomérisation unimoléculaire du *cis*-azodioxybenzène en *trans*-azodioxybenzène est nulle.

2.4 L'effet de la structure sur la dimérisation à l'état solide

La couleur des nitrosoarènes permet de déterminer sous quelle forme – monomoléculaire ou bimoléculaire – ils sont présents à l'état solide. Aussi peut-on facilement établir la relation entre la structure des nitrosoarènes monosubstitués et leur propension à former des dimères à l'état solide puisque plusieurs centaines de nitrosoarènes ont été caractérisés. Il résulte de cette méta-analyse que la majorité des nitrosoarènes tend à former des dimères à l'état solide (**Tableau 2.4**). Toutefois, l'introduction de groupements en position *para* par rapport au groupement nitroso – particulièrement les donneurs d'électrons tels les amines (entrées 3 et 4), les amides (entrée 7) et les éthers (entrée 10) – peut renverser cette tendance et conduire à des solides monomériques. La substitution en position *ortho* conduit à des solides dimériques sauf dans le cas des amines (entrée 2) et des amides (entrée 5), alors que la substitution en position *méta* conduit à des solides dimériques, même lorsque qu'un amide est présent (entrée 6).

Tableau 2.4. Forme à l'état solide des nitrosobenzènes monosubstitués simples telle que déterminée qualitativement par leur couleur rapportée.ⁱ

Entrée	R	Forme	Référence	Entrée	R	Forme	Référence
1	H	Dimère	54	18	3-Br	Dimère	111
2	2-NHR ^b	Monomère	112,113	19	4-Br	Dimère	114
3	4-NHR ^b	Monomère	115,116,117	20	2-Cl	Dimère	118
4	4-NR ₂ ^b	Monomère	52,119,120	21	3-Cl	Dimère	111
5	2-NHAc	Monomère	121	22	4-Cl	Dimère	111
6	3-NHAc	Dimère	122	23	2-F	Dimère	123
7	4-NHAc	Monomère	122	24	3-F	Dimère	124
8	2-OMe	Dimère	125	25	4-F	Dimère	126
9	3-OMe	Dimère	127	26	2-CHO	Dimère	128
10	4-OMe	Monomère	125	27	3-CHO	Dimère	129
11	2-Me	Dimère	130	28	4-CHO	Dimère	131
12	3-Me	Dimère	130	29	2-CO ₂ R ^a	Dimère	132,133
13	4-Me	Dimère	130	30	3-CO ₂ R ^a	Dimère	133,134
14	2-I	Dimère	135	31	4-CO ₂ R ^a	Dimère	133,134
15	3-I	Dimère	135	32	2-NO ₂	Dimère	136
16	4-I	Dimère	91	33	3-NO ₂	Dimère	137
17	2-Br	Dimère	118	34	4-NO ₂	Dimère	136

^a R = H, Me^b R = alkyl, aryl

La grande influence des amines et des amides en position *ortho* et *para* des nitrosoarènes dévoile que la résonance est un élément déterminant dans la dimérisation des nitrosoarènes. Tel que nous l'avons décrit dans les sections précédentes, la stabilisation par résonance est perdue lors de la dimérisation des nitrosoarènes en azodioxydes. On réalise l'importance de la stabilisation par résonance en considérant la grande constante de Hammett du groupe nitroso ($\sigma_{\text{para}} = 0.91$).¹³⁸ Il n'est donc pas surprenant que la présence de groupes électrodonneurs sur les cycles aromatiques défavorise la formation d'azodioxyde. Dans un même ordre d'idées, les nitrosoarènes substitués par des groupes électroattracteurs forment systématiquement des dimères à l'état solide puisque ces substituants diminuent la contribution électronique du cycle aromatique au groupe nitroso.

ⁱ Les phénols et les anilines primaires ont volontairement été omis de cette liste puisqu'ils sont soit instables, soit retrouvés soit sous une forme tautomérique.

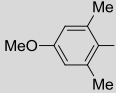
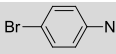
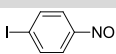
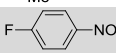
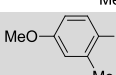
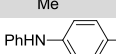
Il est important de souligner que certains nitrosoarènes sont connus pour être polymorphiques et peuvent être obtenus tant sous une forme monomérique que dimérique à l'état solide. Cependant, dans de tels cas les formes monomériques sont généralement préparées par évaporation rapide ou par sublimation^{71,80,91} et sont normalement métastables. Ainsi, une seule forme a été incluse dans le **Tableau 2.4**. En outre, on constate fréquemment que ces solides monomériques métastables se transforment spontanément dans les formes dimériques, et ce même à l'état solide (*vide infra*).

2.5 La barrière de rotation C–NO comme critère de dimérisation

Il est possible de quantifier la stabilisation par résonance des nitrosoarènes en évaluant la contribution de la forme mésomère quinoïdale dans leurs structures (**Schéma 2.5**, **Section 2.2.2**). Afin d'y parvenir, il suffit de mesurer la barrière de rotation autour de la liaison C–NO, barrière dont l'énergie augmente proportionnellement avec l'importance de ladite forme quinoïdale.¹³⁹ Le **Tableau 2.5** compile les paramètres thermodynamiques mesurés par spectroscopie RMN pour cette barrière lors de plusieurs études distinctes. On constate que lorsque la barrière de rotation autour de la liaison C–NO est associée à une énergie libre d'activation supérieure à environ 38 kJ·mol⁻¹ à 25 °C, les nitrosoarènes sont retrouvés sous une forme monomérique à l'état solide alors que lorsque qu'elle est inférieure à cette valeur, ils sont retrouvés sous une forme dimérique à l'état solide.¹⁴⁰

Notons que d'autres critères de dimérisation des composés C-nitroso ont été proposés. En particulier, Dahn *et al.* ont rapporté en 1994 que les déplacements chimiques mesurés par spectroscopie RMN ¹⁴N, ¹⁵N et ¹⁷O en solution peuvent être utilisés pour prédire la prédisposition des composés C-nitroso à dimériser.¹⁴¹ Les longueurs des liaisons N=O des composés C-nitroso ainsi que leur fréquence d'élongation associée en spectroscopie infrarouge ont également été utilisées comme critères pour prédire la tendance à dimeriser.⁹¹ Cependant, ces derniers paramètres sont des indicateurs peu fiables, spécialement pour les cas des composés limites.¹⁴⁰

Tableau 2.5. Paramètres thermodynamiques d'activation pour la rotation autour de la liaison C–NO de nitrosoarènes tels que mesurés par spectroscopie RMN.

Entrée	Ar–NO	Dimérisation observable?	Solvant	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J·K/mol)	ΔG^\ddagger (T) ^a (kJ/mol)	Réf.
1		Oui	CD ₂ Cl ₂	-	-	30.9 ± 0.7 (163 K)	140
2		Oui	CD ₂ Cl ₂	34.3 ± 0.4	9 ± 2	31.6 ± 0.3 (298 K)	142
3		Oui	CD ₂ Cl ₂	-	-	31.7 ± 0.5 (173 K)	140
4		Oui	CD ₂ Cl ₂	35.8 ± 0.3	13 ± 2	32.0 ± 0.2 (298 K)	142
5		Oui	CD ₃ CD ₂ OD	26.5 ± 0.9	-24 ± 6	33.6 ± 0.7 (298 K)	142
6		Oui	CD ₂ Cl ₂	35.0 ± 0.2	4 ± 1	33.9 ± 0.1 (298 K)	142
7		Oui	CD ₂ Cl ₂	34.3 ± 0.9	1 ± 5	34.0 ± 0.4 (298 K)	142
8		Oui	CD ₂ Cl ₂	33.7 ± 0.8	-2 ± 4	34.2 ± 0.4 (298 K)	142
9		Oui	CD ₂ Cl ₂	32.3 ± 0.3	-7 ± 1	34.3 ± 0.2 (298 K)	142
10		Oui	CD ₂ Cl ₂	40.0 ± 0.6	16 ± 4	35.1 ± 0.4 (298 K)	142
11		Oui	CD ₂ Cl ₂	35.1 ± 0.4	-2 ± 2	35.6 ± 0.2 (298 K)	142
12		Oui	CD ₂ Cl ₂	39.2 ± 1.0	12 ± 5	35.7 ± 0.4 (298 K)	142
13		Non	CD ₂ Cl ₂	-	-	37.6 ± 0.5 (213 K)	140
14		Non	CDCl ₃	70.3 ± 1.7	107 ± 7	38.3 ± 0.5 (298 K)	143
15		Non	CD ₂ Cl ₂	-	-	39.0 ± 0.5 (203 K)	140
16		Non	CDCl ₃	52.6 ± 1.0	39 ± 5	41.0 ± 0.3 (298 K)	142
17		Non	CD ₂ Cl ₂	-	-	43.3 ± 0.5 (243 K)	140
18		Non	Acetone- <i>d</i> ₆	-	-	49.0 (257 K)	144
19		Non	CDCl ₃	57.2 ± 1.8	14 ± 7	52.9 ± 0.3 (298 K)	143
21		Non	Acetone- <i>d</i> ₆	70.7 ± 2.8	54 ± 10	54.2 ± 0.8 (298 K)	143
21		Non	CD ₃ OD	52.2 ± 0.4	-16 ± 1	57.0 ± 0.1 (298 K)	143
			CDCl ₃	61.9 ± 0.2	20 ± 6	55.8 ± 1.6 (298 K)	145
			Acetone- <i>d</i> ₆	59.4 ± 1.0	23 ± 5	52.5 ± 1.0 (298 K)	146
			C ₆ D ₅ CD ₃	63.5 ± 0.2	38 ± 6	52.1 ± 1.6 (298 K)	145

^a Rotamère majeur → rotamère mineur, lorsque pertinent.

















2.6 L'équilibre monomère-dimère en solution

2.6.1 Paramètres thermodynamiques

La cryoscopie et l'ébullioscopie furent pendant longtemps les fers de lance de la recherche sur les composés oligomériques. Grâce à elles, Bamberger et ses collègues réussissent à évaluer, entre 1897 et 1901, la proportion en dimères des nitrosoarènes au point de congélation du benzène et au point d'ébullition de l'acétone.^{58,147} Hammick reproduira ces expériences de façon standardisée et plus exhaustive en 1931.^{60,148} Il apparaît alors que l'introduction de substituants en position *ortho* par rapport au groupement nitroso favorise grandement la formation de dimères. Cependant, en dépit de la fiabilité générale des conclusions qualitatives issues de ces travaux, certaines données quantitatives ont été mises en doute.¹⁴⁹

La spectroscopie UV-Vis a été largement utilisée pour mesurer les constantes d'équilibre entre les nitrosoarènes et leurs dimères, mais relativement peu de mesures ont été enregistrées à température variable afin d'en extraire les paramètres thermodynamiques.¹⁵⁰ Entre autres, un inconvénient majeur de la spectroscopie UV-Vis est qu'elle ne permet pas de mesurer individuellement les paramètres liés aux équilibres des azodioxydes *cis* et *trans*. L'avènement de la spectroscopie RMN a éventuellement permis la mesure précise des paramètres thermodynamiques qui décrivent l'équilibre entre les nitrosoarènes et les azodioxydes en solution. Puisque le nitrosobenzène et ses dérivés ont été largement étudiés par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C , il est maintenant relativement simple d'attribuer la configuration des azodioxydes en fonction de leurs déplacements chimiques caractéristiques.¹⁵¹ Les paramètres thermodynamiques associés à la dissociation des azodioxybenzènes en solution obtenus lors de plusieurs études RMN indépendantes sont rapportés au **Tableau 2.6**.

Tableau 2.6. Paramètres thermodynamiques à l'état fondamental pour la dissociation d'azodioxydes en nitrosoarènes telle qu'évaluée par spectroscopie RMN.

Entrée	Ar-NO	Solvant	Dimère	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J-K/mol)	ΔG° à 298 K (kJ/mol)	Réf.
1		CDCl ₃	Z E	55.5 ± 1.7 42.5 ± 1.2	219 ± 7 185 ± 5	-9.8 ± 0.3 -12.6 ± 0.2	110,142
2		CD ₂ Cl ₂	Z E	38.4 ± 1.9 27.8 ± 1.0	169 ± 8 134 ± 4	-12.0 ± 0.5 -12.0 ± 0.3	142
3		CD ₂ Cl ₂	Z E	47.4 ± 1.5 26.3 ± 1.6	205 ± 7 123 ± 7	-13.7 ± 0.4 -10.5 ± 0.4	142
4		CD ₂ Cl ₂	Z E	40.6 ± 1.1 24.8 ± 3.9	176 ± 5 116 ± 17	-11.9 ± 0.3 -9.6 ± 1.1	142
5		CD ₂ Cl ₂	Z E	48.1 ± 1.3 35.7 ± 2.7	206 ± 6 161 ± 11	-13.4 ± 0.4 -12.6 ± 0.8	142
6		CD ₂ Cl ₂	Z E	49.0 ± 0.6 30.4 ± 2.2	211 ± 32 131 ± 9	-14.1 ± 0.1 -11.5 ± 0.5	91
7		CD ₂ Cl ₂	Z E	44.8 ± 2.4 a	180 ± 9 a	-8.9 ± 5.1 a	140
8		CD ₂ Cl ₂	Z E	38.4 ± 1.3 a	173 ± 5 a	-13.2 ± 2.8 a	140
9		CD ₃ CN	Z E	58.5 ± 2.5 45.6 ± 2.1	206 ± 4 163 ± 7	-2.92 ± 3.7 ^b -3.00 ± 4.2 ^b	152
10		CD ₂ Cl ₂	Z E	46.3 ± 0.5 29.5 ± 0.9	189 ± 2 135 ± 4	-10.2 ± 0.1 -10.9 ± 0.2	142
11		CD ₂ Cl ₂	Z E	49.7 ± 0.9 a	209 ± 4 a	-12.8 ± 0.2 a	142
12		CD ₂ Cl ₂	Z E	53.4 ± 3.8 a	215 ± 14 a	-10.7 ± 0.4 a	142
13		CDCl ₃ CD ₃ CN	Z E Z E	a 94.2 a 51.5 ± 4.1	a 278 a 123 ± 16	a 11.4 a 14.8 ± 8.9 ^b	153 154
14		CDCl ₃	Z E	a 59.7 ± 1.3	a 192 ± 4	a 2.5 ± 0.1	155
15		CD ₂ Cl ₂	Z E	49.5 ± 1.4 36.9 ± 2.5	186 ± 5 168 ± 7	-6.0 ± 0.1 -13.2 ± 0.8	140
16		D ₂ O	Z E	a 54.6 ^c	a 128 ^c	a 16.3 ^c	156

^a La proportion de ce dimère en solution était trop faible pour être mesurée.^b Calculé à partir des valeurs rapportées de ΔH° and ΔS° .^c Calculé à partir des valeurs rapportées de K_d à des températures variables.











Le **Tableau 2.6** montre que les valeurs de ΔH^θ et de ΔS^θ pour la dissociation des azodioxydes en solution sont toutes deux positives, tel qu'attendu pour un procédé dans lequel une liaison est rompue et une molécule est clivée. La force motrice enthalpique pour la dimérisation peut être considérée comme résultant en partie du transfert de la densité électronique de l'azote à l'oxygène, un élément plus électronégatif, lors de la dimérisation.¹⁵⁷ Malgré tout, la dissociation des nitrosoarènes est thermodynamiquement favorisée à température ambiante, sauf dans les cas où ils sont *ortho*-disubstitués. La proportion accrue de la forme dimérique des nitrosobenzènes *ortho*-disubstitués est attribuable à une diminution de la stabilisation du monomère par résonance. En effet, l'encombrement stérique imposé par la double substitution en *ortho* force le groupe nitroso hors du plan aromatique, diminuant de ce fait la délocalisation électronique.

Le **Tableau 2.6** révèle également que les valeurs de ΔH^θ et de ΔS^θ pour la dissociation des dimères *cis* sont systématiquement supérieures à celles mesurées pour les dimères *trans* correspondants. Ces deux contributions étant en opposition, il en résulte qu'à température ambiante l'énergie libre de dissociation diffère peu et donc que les deux dimères sont présents en proportions similaires, avec une légère tendance favorisant généralement les dimères *cis*. Les plus grandes valeurs de ΔS^θ pour la dissociation des *cis*-azodioxybenzènes sont attribuables à une plus grande liberté de rotation autour des liaisons C–N, laquelle est plus limitée dans les dimères *cis* que dans leurs isomères *trans*. En revanche, les valeurs supérieures de ΔH^θ pour la dissociation des *cis*-azodioxybenzènes sont une conséquence probable de l'utilisation de solvants polaires dans ces études, qui se traduit par une plus grande enthalpie de solvation pour dimères *cis* par rapport à des dimères *trans* (*vide infra*). Lorsque les nitrosoarènes sont doublement substitués en *ortho*, la formation des *trans*-azodioxybenzènes est largement favorisée, sauf dans l'unique cas anormal du 4-méthoxy-2,6-diméthylnitrosobenzène (entrée 15). Cette tendance découle de la répulsion stérique prononcée qui existe entre les substituants aryles volumineux des *cis*-azodioxybenzènes.

En plus des paramètres thermodynamiques décrivant l'équilibre nitroso-azodioxydes à l'état fondamental, tant la spectroscopie RMN que la spectroscopie UV-visible ont été employées afin de mesurer les paramètres thermodynamiques de cet équilibre à l'état de transition. Il devient alors possible d'évaluer non seulement la sélectivité thermodynamique, mais aussi la sélectivité cinétique de la formation des dimères *cis* et *trans*. Le **Tableau 2.7** présente les données mesurées pour les dimères du nitrosobenzène ainsi que pour quelques-uns de ses dérivés.

Tableau 2.7. Paramètres thermodynamiques à l'état de transition pour la dissociation des azodioxybenzènes en nitrosoarènes.



Entrée	Ar-NO	Méthode	Solvant	Dimère	E_a (kJ/mol)	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J·K/mol)	ΔG^\ddagger à 298 K (kJ/mol)	Réf.
1		RMN	CDCl ₃	Z	90.8 ± 1.0	88.5 ± 1.0	76.1 ± 3.4	65.8 ± 0.1	110
				E	96.7 ± 4.4	94.4 ± 4.4	81.9 ± 15.8	70.0 ± 0.3	
2		UV-Vis	CH ₃ CN	Z	86 ± 4	63.6 ± 3.3	6.3 ± 0.3	61.7 ± 3.2	152
		RMN	CD ₃ CN	E	79 ± 4	80.8 ± 2.9	-13.4 ± 0.8	84.8 ± 3.1	
				Z	-	66 ± 7	14 ± 20	61.8 ± 12.9	
				E	-	84 ± 15	-21 ± 40	90.3 ± 27.0	
3		RMN	CDCl ₃	Z	-	77.1 ± 1.0	33 ± 4	67.2 ± 0.2	142
				E	-	-	-	-	
4		RMN	CDCl ₃	Z	-	89.6 ± 2.7	69 ± 10	69.2 ± 0.5	142
				E	-	-	-	-	
5		RMN	CDCl ₃	Z	-	97 ± 2	108 ± 10	64.9 ± 0.4	153
				E	-	118 ± 1	100 ± 3	87.9 ± 0.1	
6		RMN	CDCl ₃	Z	-	85.8 ± 3.5	59 ± 14	68.4 ± 0.1	155
				E	-	104.7 ± 2.4	55 ± 8	88.5 ± 0.1	
7		UV-Vis	H ₂ O	E+Z	59.2 ± 0.3	56.6 ± 0.3	-73.2 ± 1	78.4 ± 1	158
8		UV-Vis	H ₂ O	E+Z	62.9 ± 0.3	60.3 ± 0.3	-63.7 ± 1	79.2 ± 1	158
9		UV-Vis	H ₂ O	E+Z	71.4 ± 0.3	68.9 ± 0.3	-45.6 ± 1	82.6 ± 1	158
10		UV-Vis	H ₂ O	E+Z	79.7 ± 0.3	77.0 ± 0.3	-15.8 ± 1	81.8 ± 1	158

Il apparaît, dans cette série de composés, que l'énergie libre d'activation (ΔG^\ddagger) pour la dissociation des dimères *cis* est systématiquement inférieure à celle des dimères *trans*. Dans les études menées dans le chloroforme, une grande partie de la différence des valeurs de ΔG^\ddagger résulte de variations de ΔH^\ddagger , puisque les valeurs de ΔS^\ddagger sont généralement similaires pour les deux isomères. Des valeurs significativement inférieures de ΔS^\ddagger ont été mesurées dans des solvants plus polaires que le chloroforme (eau et acétonitrile). Cette observation suggère que l'état de transition pour la dissociation est rigidifié par des interactions dipolaires entre les molécules de solvant et les nitrosoarènes émergents, d'où l'effet marqué de milieux polaires sur les valeurs de ΔS^\ddagger .^{158,159}

Puisque les paramètres thermodynamiques ont été mesurés tant à l'état fondamental qu'à l'état de transition pour le nitrosobenzène et pour le 2-méthylnitrosobenzène, il est possible de tracer les profils d'énergie libre de leur dimérisation en azodioxydes *cis* et *trans* à 25 °C (**Figure 2.5**). Il apparaît alors clairement que tant le dimère *cis* du nitrosobenzène que celui du 2-méthylnitrosobenzène sont favorisés tant thermodynamiquement que cinétiquement dans ces conditions. Étant donné que le 2-méthylnitrosobenzène cristallise sous la forme d'un azodioxyde de configuration *trans*, il semble que le comportement en solution n'a qu'une influence partielle sur la configuration d'un dimère à l'état solide. En effet, puisque l'équilibre entre les dimères *cis* et *trans* est rapide à température ambiante, ce serait plutôt la stabilité de la structure cristalline qui serait déterminante, d'où la prédominance des azodioxydes de configuration *trans* observés à l'état solide. La **Figure 2.5** permet d'illustrer trois propriétés caractéristiques de nitrosoarènes prototypiques. D'abord, la forme monomérique des nitrosoarènes est plus stable que les formes dimériques en solution à température ambiante. Ensuite, les dimères *cis* sont en général favorisés en solution par rapport aux isomères *trans*, à la fois cinétiquement et thermodynamiquement. Enfin, la substitution en *ortho* tend à déstabiliser la forme monomérique des nitrosoarènes par rapport à leurs dimères. En accord avec le postulat de Hammond,¹⁶⁰ qui stipule que la structure d'un état de transition pour l'interconversion de deux espèces devrait ressembler davantage à celle plus proche en énergie, les taux de dimérisation de nitrosobenzène reflètent les stabilités relatives des azodioxydes *cis* et *trans* produits.

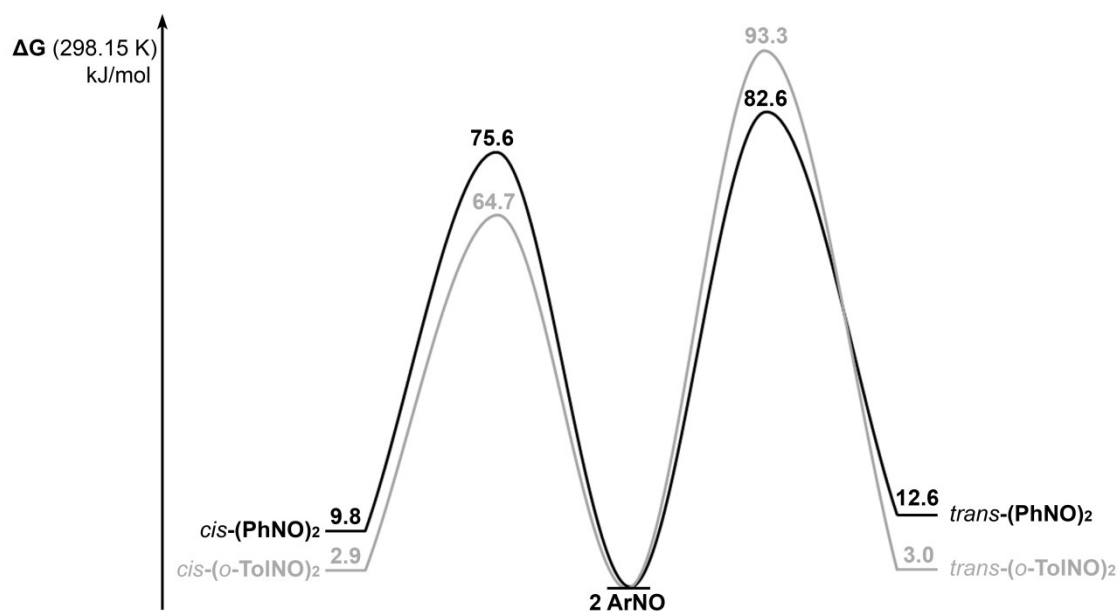


Figure 2.5. Profils d'énergie libre de la dimérisation du nitrosobenzène (PhNO) en solution dans le CDCl_3 (en noir) et du 2-méthylnitrosobenzène (*o*-TolNO) en solution dans le CD_3CN (en gris). Les deux nitrosoarènes ont été arbitrairement placés à la même énergie pour faciliter la comparaison.


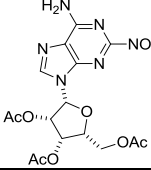
2.6.2 L'effet du solvant sur l'équilibre monomère-dimère.

Il est reconnu depuis longtemps que les solvants ont une influence importante sur la position de l'équilibre monomère-dimère des nitrosoarènes. Malheureusement, aucune étude générale de cet important phénomène n'a encore été rapportée. Des exemples représentatifs de l'effet du solvant sur les constantes d'équilibre mesurées près de la température ambiante sont toutefois présentés au **Tableau 2.8**. Ces données montrent comment les solvants polaires favorisent la dimérisation, en particulier lorsque l'eau ou d'autres solvants pouvant agir comme donneur de liaisons hydrogène sont présents. Les *cis*-azodioxybenzènes ont typiquement un grand moment dipolaire net et même les *trans*-azodioxybenzènes peuvent retenir un faible moment dipolaire net, tel que mentionné précédemment. En conséquence, les interactions dipôle-dipôle peuvent contribuer significativement à la stabilisation des azodioxydes en solution, en particulier dans le cas de dimères *cis*. En effet, des calculs théoriques montrent que les enthalpies de solvation des dimères *cis* et *trans* de HNO et de

MeNO diffèrent remarquablement et suggèrent qu'une stabilisation supplémentaire liée à la solvation des dimères *cis* résulte du fait que ceux-ci sont à la fois plus polaires et plus polarisables que leur forme monomérique correspondante en raison d'un déplacement de la densité électronique dans la liaison N–O, de l'azote vers oxygène.^{106,157}

Tableau 2.8. Effet du solvant sur les constantes d'équilibre associées à la dissociation des azodioxybenzènes en solution, tel que mesuré par spectroscopie RMN.

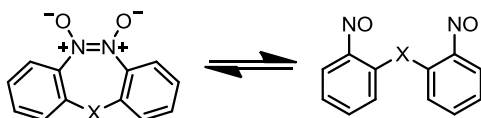
$$(\text{Ar}-\text{NO})_2 \xrightleftharpoons{K_d} 2 \text{ Ar}-\text{NO}$$

Ar–NO	Solvant	$K_d^{a,b}$	Références
	CCl ₄	>39	152, 161
	CD ₂ Cl ₂	9.2	
	CD ₃ CD ₂ OD	9.2	
	CDCl ₃	7.2	
	CD ₃ CN	3.2	
	CD ₃ OD	2.3	
	DMSO- <i>d</i> ₆	1.6	
	CF ₃ CD ₂ OD	0.030	
	DMSO- <i>d</i> ₆	1.4×10^{-3}	162
	CDCl ₃	8.5×10^{-4}	
	CD ₃ OD	3.0×10^{-4}	
	DMSO- <i>d</i> ₆ :D ₂ O (4:1)	1.2×10^{-4}	
	DMSO- <i>d</i> ₆ :D ₂ O (2:1)	2.6×10^{-5}	

^a Calculé des ratios monomère-dimère rapportés

^b Les valeurs de K_d sont données à 308 K pour les références 152 et 161, et à 300 K pour la référence 162

Une meilleure compréhension de l'effet des solvants sur l'équilibre peut être atteinte en examinant les propriétés d'une paire d'azodioxydes cycliques dérivés du bis(*o*-nitrosobenzyl) et d'un éther semblable.^{163,164} En effet, ces azodioxydes cycliques présentent un comportement très semblable à celui de dimères intermoléculaires acycliques des nitrosoarènes simples. En particulier, ils sont en équilibre rapide, à température ambiante, avec leurs composés dinitroso correspondants et ces équilibres sont fortement influencés par la nature des solvants, tel que démontré par spectroscopie RMN et UV-Vis (**Tableau 2.9**).

Tableau 2.9. Paramètres thermodynamiques associés à la dissociation d'azodioxydes cycliques en solution pour donner des composés dinitroso.

Entrée	X	Méthode	Solvant	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J·K/mol)	ΔG° à 298 K (kJ/mol)	Réf.
1	CH ₂ CH ₂	RMN	THF- <i>d</i> ₈	31.9	101	1.79	164
2	CH ₂ CH ₂	UV-Vis	Dioxane	29.7 ± 2.0	85.4 ± 8.8	4.24	163
3	CH ₂ CH ₂	UV-Vis	PhNO ₂	28.5 ± 1.2	75.7 ± 5.4	5.93	163
4	CH ₂ CH ₂	RMN	CDCl ₃	49.2	132	9.84	164
5	CH ₂ OCH ₂	RMN	THF- <i>d</i> ₈	32.0	104	0.99	164
6	CH ₂ OCH ₂	RMN	C ₆ D ₆	35.6	116	1.01	164
7	CH ₂ OCH ₂	RMN	C ₆ D ₅ NO ₂	39.6	115	5.31	164
8	CH ₂ OCH ₂	RMN	CDCl ₃	50.6 ± 0.6	141 ± 15	8.56	164
9	CH ₂ OCH ₂	RMN	DMSO- <i>d</i> ₆	50.8	131	11.7	164
10	CH ₂ OCH ₂	RMN	CD ₃ OD	46.4	115	12.1	164

Les données du **Tableau 2.9** confirment que les environnements fortement polaires stabilisent plus les *cis*-azodioxybenzènes que les monomères nitroso. En effet, une augmentation manifeste des valeurs de ΔH° de dissociation est observée lorsque la polarité augmente, alors que les valeurs de ΔS° changent peu. La stabilisation de la forme dimérique reflète ainsi les interactions dipolaires entre les molécules de solvant et les liaisons azodioxy.

2.6.3 L'importance de l'encombrement stérique sur l'équilibre monomère-dimère

Lorsque des groupes volumineux sont introduits en position *ortho* des nitrosoarènes, l'encombrement stérique devient si important que la dimérisation est totalement supprimée. Cependant, cet effet n'est observé que si un ou plusieurs groupes *tert*-butyles sont présents à cette position.¹⁶⁵ En effet, bien que le 2-*tert*-butylnitrosobenzène ne forme pas de dimère, le 2,6-diisopropylnitrosobenzène est quant à lui obtenu sous forme dimérique, malgré un encombrement stérique important (**Tableau 2.3**, **Section 2.2.4**). Nous l'avons vu, la présence de substituants en position *ortho* des nitrosoarènes favorise grandement la formation d'azodioxydes; il n'est donc pas surprenant que les 2-*tert*-butylnitrosoarènes soient prompts à

former des dimères avec d'autres nitrosoarènes, ceux-là peu encombrés. Ce fait a été observé pour la première fois par le chimiste canadien L. Ross C. Barclay et ses collègues en 1978 au cours d'une étude du photoréarrangement du 2,4,6-tri-*tert*-butylnitrosobenzène (**2.6**, Schéma 2.7).¹⁶⁶

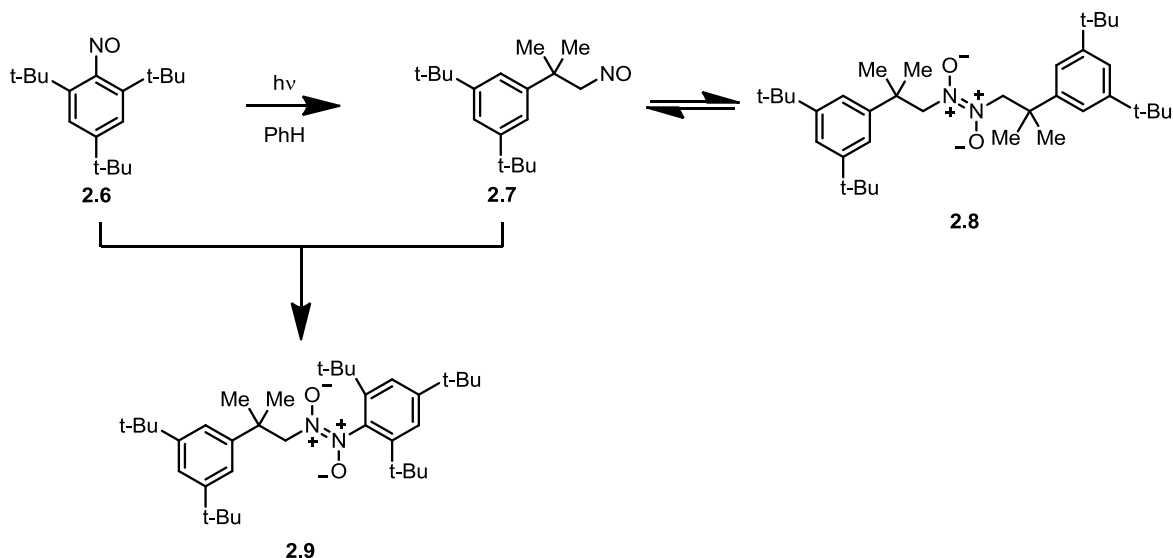


Schéma 2.7. Phtoréarrangement du 2,4,6-tri-*tert*-butylnitrosobenzène (**2.6**) et dimérisation croisée de ce dernier avec la forme monomérique du nitrosoalcane **2.7**.

Lorsque environ deux équivalents molaires du 2,4,6-tri-*tert*-butylnitrosobenzène (**2.6**) ont été mélangés à l'azodioxyde **2.8** dans une solution de benzène deutéré, la formation spontanée de l'azodioxyde **2.9** a été constatée et, après 24 h, le rapport molaire alors établi entre les azodioxydes **2.8** et **2.9** était d'approximativement 5:1. Ce rapport reflète l'instabilité intrinsèque des nitrosoarènes très encombrés et leur tendance accrue à participer à la dimérisation lorsqu'un partenaire moins encombré (et moins apte à dimériser lui-même) est disponible.

2.6.4 La dimérisation croisée des nitrosoarènes

La présence de plusieurs nitrosoarènes en solution a comme conséquence une compétition entre la formation de nombreux azodioxydes. Dans ce contexte, nous emploierons la nomenclature suivante : homodimères pour décrire les azodioxydes formés du même nitrosoarène et hétérodimères pour décrire les azodioxydes formés de deux différents nitrosoarènes. Il est simple de déterminer que six azodioxydes uniques peuvent résulter de la combinaison de deux nitrosoarènes différents (**Schéma 2.8**); il s'ensuit que l'étude de la dimérisation croisée des nitrosoarènes est particulièrement ardue, spécialement puisque celle-ci est rarement sélective. Toutefois, comme nous l'avons vu à la section précédente, la dimérisation croisée peut former sélectivement un hétérodimère lorsque l'encombrement stérique prévient la formation d'homodimères dans un des deux partenaires. Ce phénomène n'est pas limité à la combinaison des nitrosoarènes et des nitrosoalcanes. En effet, une série d'hétérodimères de nitrosoarènes ont ainsi pu être préparés en exploitant l'encombrement stérique en position *ortho*.¹⁶⁷ Plus récemment, Vančik et ses collègues ont étudié l'influence des effets électroniques sur la dimérisation croisée des nitrosoarènes.¹⁶⁸ Bien qu'elle soit en général peu sélective, ces auteurs ont observé que la dimérisation croisée est sensiblement plus sélective lorsque les nitrosoarènes impliqués ont une complémentarité électronique. Selon leurs calculs, il apparaît que les hétérodimères sont plus stables que leurs homodimères correspondants, particulièrement lorsque la complémentarité électronique est importante.

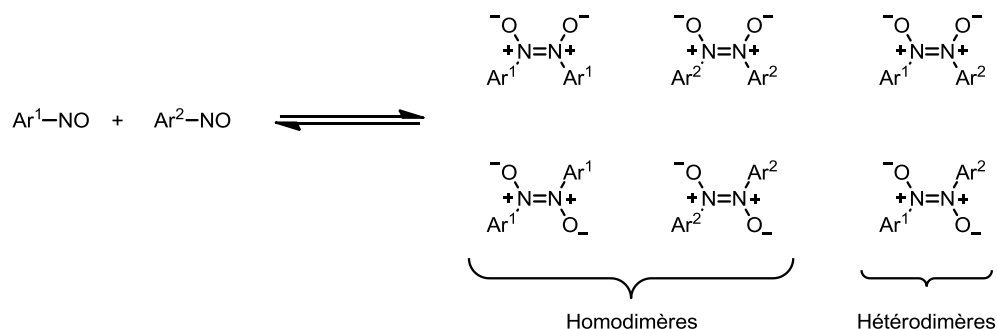


Schéma 2.8. Dimérisation de deux nitrosoarènes différents conduisant à la formation d'homodimères et d'hétérodimères.

2.7 Dinitroso et polynitrosoarènes¹⁶⁹

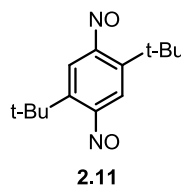
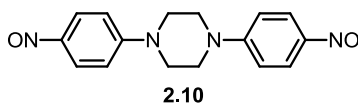
Étant donné la chimie complexe des nitrosoarènes simples et de leurs dimères, il est clair que les études des composés incluant plusieurs groupes nitrosoaryles dans leur structure comportent de nombreux défis. De tels composés peuvent être catégorisés en trois groupes distincts :

- a. Les composés dont les groupes nitroso n'interagissent pas entre eux
- b. Les composés dont les groupes nitroso interagissent entre eux de façon intramoléculaire pour former des azodioxydes cycliques ou des benzofuroxanes
- c. Les composés dont les groupes nitroso interagissent entre eux de façon intermoléculaire pour former des azodioxydes oligomériques ou polymériques

Dans le cadre de cette thèse, seuls les composés du troisième groupe revêtent un intérêt particulier. Par souci d'exhaustivité, les composés appartenant aux deux premiers groupes seront néanmoins très brièvement présentés.

2.7.1 Composés dont les groupes nitroso n'interagissent pas entre eux

Très peu d'exemples du premier groupe ont été rapportés dans la littérature et, à une exception près sur laquelle nous reviendrons, ceux-ci sont exclusivement des dérivés de la 4-nitrosoaniline.¹⁷⁰ La forme monomérique de ces composés étant stabilisée par un effet mésomère important, en comparaison des formes dimériques, ces composés existent préférentiellement sous la forme monomériques et arborent ainsi une couleur bleu-vert tant à l'état solide qu'en solution. La 4,4'-dinitroso-*N,N*-diphénylpipérazine (**2.10**) en est un exemple représentatif. Cette dernière, dont la structure cristalline a été résolue par diffraction des rayons X, partage des caractéristiques structurales similaires à celles de la 4-nitroso-*N,N*-diméthylaniline.¹⁷¹



Mis à part les dérivés de la 4-nitrosoaniline, seul le 2,5-di-*tert*-butyl-1,4-dinitrosobenzène (**2.11**) comprend deux groupements nitroso n'interagissant pas entre eux.¹⁷² Ce comportement n'est pas surprenant considérant l'encombrement stérique imposé par les groupements *tert*-butyles dans ce composé.

2.7.2 Composés dont les groupes nitroso interagissent de façon intramoléculaire

Le mode d'interaction intramoléculaire le plus commun des dinitrosoarènes est la formation d'azodioxydes cycliques de configuration *cis*. Notons que, jusqu'à présent, aucun exemple d'azodioxyde cyclique de configuration *trans* n'a encore été rapporté.¹⁶⁹ Les azodioxydes cycliques résultant de l'association intramoléculaire de groupes nitroso adjacents, tels le bis(*o*-nitrosobenzyl) et ses dérivés (présentés précédemment au **Tableau 2.8**), sont représentatifs de cette catégorie.

Les propriétés de ces composés cycliques diffèrent de celles des azodioxydes intermoléculaires dérivés de mononitrosoarènes simples. En particulier, les structures cycliques se dissocient beaucoup moins facilement, en partie parce que l'entropie associée à la dissociation est fortement réduite et que la trajectoire orthogonale optimale n'est pas facilement accessible. De plus, dans certains cas l'unité azodioxy est incorporée dans un noyau aromatique, par exemple dans le benzo[*c*]cinnoline-5,6-dioxyde et ses dérivés. Bien que de nombreuses études aient rapporté la synthèse d'azodioxydes cycliques, peu ont sondé la nature particulière de l'unité *cis*-azodioxy dans ces composés.¹⁷³ Nous mentionnerons toutefois

une étude cristallographique de la 1,10-diméthylbenzo[c]cinnoline-*N,N'*-dioxyde (**2.12**) par Whittleton et Dunitz qui illustre la résilience du groupement *cis*-azodioxyde (**Figure 2.6**).¹⁷⁴ En effet, dans cette structure, ce sont surtout les groupes phényles qui sont incurvés afin de minimiser les répulsions stériques entre les groupes méthyles. Malgré cette déformation, la molécule préfère exister – au moins à l'état cristallin – dans la forme résultant de la réaction intramoléculaire des deux groupes nitroso.

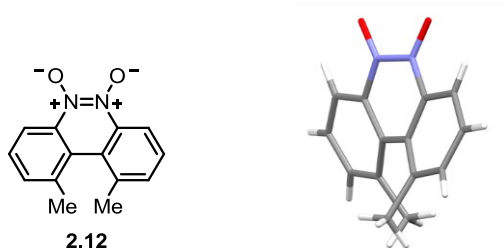


Figure 2.6. Structure de la 1,10-diméthylbenzo[c]cinnoline-*N,N'*-dioxyde (**2.12**) et représentation de sa structure cristalline.¹⁷⁴

Enfin, un mode d'interaction intramoléculaire moins commun est la formation de benzofuroxanes. Ce mode est uniquement observé avec les dérivés du 1,2-dinitrosobenzène (**2.13**) et ces composés sont eux aussi en équilibre entre les formes cycliques et ouvertes lorsque chauffés (**Figure 2.7**).¹⁷⁵ Des composés ayant de multiples telles interactions ont été préparés, notamment le dibenzofuroxane (**2.15**)¹⁷⁶ à partir du 1,2,3,4-tétranitrosobenzène et le tribenzofuroxane (**2.16**)¹⁷⁷ à partir de l'hexanitrosobenzène.

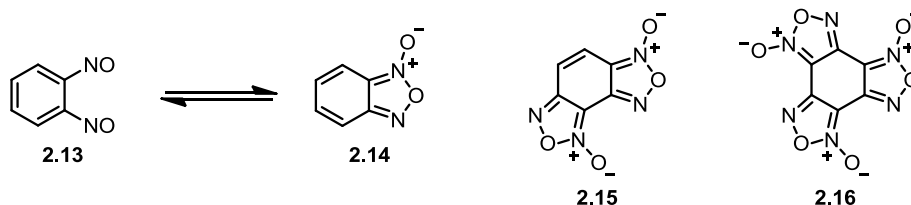


Figure 2.7. Équilibre entre le 1,2-dinitrosobenzène (**2.13**) et le benzofuroxane (**2.14**) et structures du dibenzofuroxane (**2.15**) et du tribenzofuroxane (**2.16**).

2.7.3 Composés interagissant de façon intermoléculaire

Le 1,4-dinitrosobenzène (**2.17**) est l'archétype des dinitrosoarènes ayant la capacité de polymériser par la formation d'azodioxydes. Préparé dès 1887 par Rudolf Nietzki et Friedrich Kehrman,¹⁷⁸ ce composé polymérise spontanément à température ambiante pour former un solide jaune constitué de liens *trans*-azodioxyde : c'est le poly(*trans*-1,4-phénylèneazo-*N,N'*-dioxyde) (**2.18**), soit le premier polymère dérivé d'un dinitrosobenzène (**Schéma 2.9**).¹⁷⁹

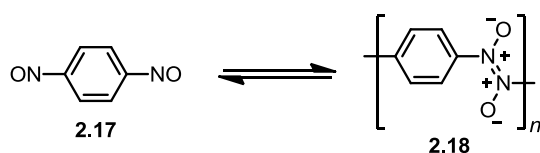


Schéma 2.9. Polymérisation du 1,4-dinitrosobenzène.

La thermolyse de ce polymère à 50-80 °C régénère le 1,4-dinitrosobenzène dont les vapeurs peuvent être condensées à basse température (32-200 K) sous la forme d'un solide vert. Ceci permet notamment d'étudier le processus de polymérisation par des méthodes spectroscopiques.^{179,180} Les études spectroscopiques concluent d'ailleurs que le poly(*trans*-1,4-phénylèneazo-*N,N'*-dioxyde) est un polymère de haute masse moléculaire puisque la signature caractéristique des groupes nitroso terminaux n'est pas observable par spectroscopie infrarouge, Raman, UV-visible ou RMN.

L'aisance avec laquelle le poly(*trans*-1,4-phénylèneazo-*N,N'*-dioxyde) peut être dépolymérisé et reformé lui confère quelques applications intéressantes. Il a entre autres été employé comme résine photosensible¹⁸¹ mais son usage le plus courant est de loin celui d'agent de vulcanisation dans la réticulation du caoutchouc.¹⁸² Il est généralement accepté que le mécanisme de la réticulation par le 1,4-dinitrosobenzène a lieu par une réaction de nitroso-ène¹⁸³ suivie de la déshydratation de l'hydroxylamine intermédiaire (**Schéma 2.10**).¹⁸⁴

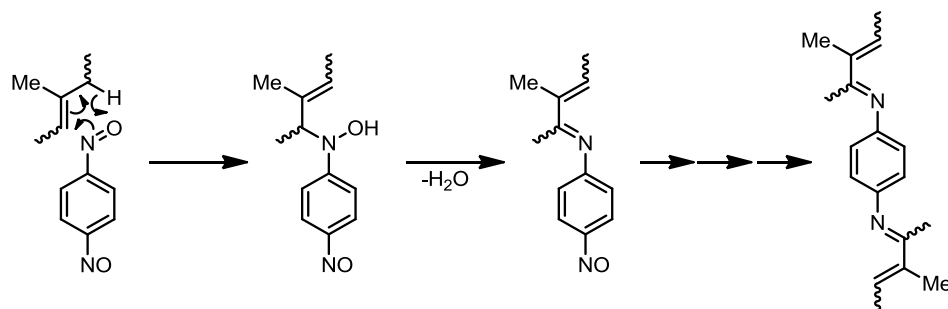


Schéma 2.10. Mécanisme postulé pour la réticulation du caoutchouc butyle (polyisobutylène) par le 1,4-dinitrosobenzène.

Plusieurs dérivés du 1,4-dinitrosobenzène ont été synthétisés et ils partagent le comportement de leur parent, c'est-à-dire qu'ils forment des polymères insolubles composés de groupements *trans*-azodioxy et sont aisément thermolysés pour régénérer les monomères.^{172,185} Comme nous l'avons vu précédemment, le 2,5-di-*tert*-butyl-1,4-dinitrosobenzène est une exception à cette règle, en raison de l'encombrement stérique trop grand pour favoriser sa dimérisation.

Le 1,3-dinitrosobenzène (**2.19**) polymérise aussi pour former, dans ce cas, le poly(*trans*-1,3-phénylèneazo-*N,N'*-dioxyde) (**2.20**, **Schéma 2.11**). Préparé pour la première fois en 1905 par Friedrich J. Alway et Ross A. Gortner,¹⁸⁶ sa purification est toutefois difficile et doit se faire par sublimation.¹⁸⁰ Compte tenu de cette difficulté, il n'existe encore aucune évidence concluante de dérivés du 1,3-dinitrosobenzène,¹⁶⁹ à l'exception du 1,3,5-trinitrosobenzène.¹⁸⁷ Ce dernier forme un polymère amorphe qui présente une activité accrue dans la vulcanisation du caoutchouc.¹⁸⁸

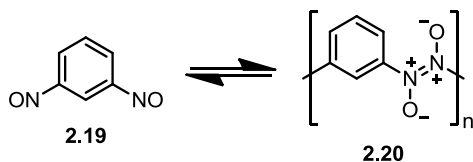


Schéma 2.11. Polymérisation du 1,3-dinitrosobenzène.

2.8 Conclusion

Les nitrosoarènes sont connus depuis plus de 140 ans et leur dimérisation réversible est l'une des propriétés les plus fascinantes de ces composés. Pourtant, ce n'est que récemment qu'une compréhension profonde de ce processus a finalement commencé à émerger. Entre autres, la grande quantité de données thermodynamiques amassées au fil des décennies a rendu possible la conception rationnelle de nouvelles façons d'exploiter cet équilibre. C'est d'ailleurs en partie la raison pour laquelle nous avons fait le choix d'étudier la polymérisation des composés polynitroso. Dans cette optique, la conception de composés polynitroso – les monomères – sera décrite au chapitre suivant.

*Ogni parte ha inclinazione di ricongiungersi al
suo tutto per fuggire dalla sua imperfezione.*
– Léonard de Vinciⁱ

Chapitre 3

Conception des monomères

3.1 Introduction

La préparation de réseaux covalents par polymérisation des composés polynitroso comporte un lot d'exigences qui ne peuvent être respectées que par la conception judicieuse des monomères. Au cours de ce chapitre, les conditions nécessaires à cette entreprise seront d'abord identifiées et, à partir de celles-ci, la conception d'une série de composés polynitroso ayant le potentiel de former des réseaux bi- et tridimensionnels sera présentée. Ensuite, les paramètres thermodynamiques associés à la polymérisation de ces monomères seront estimés à l'aide de composés modèles et de nouveaux concepts – soit les concepts d'entropie effective et d'énergie libre effective – seront proposés afin de mieux définir les caractéristiques énergétiques liées au phénomène de polymérisation en deux et trois dimensions. Il sera montré que ces valeurs sont propres à la structure des polynitrosoaryles et à la topologie des réseaux potentiellement formés.

ⁱ « Toute partie a tendance à se réunir à son tout pour échapper ainsi à sa propre imperfection. » *Les carnets de Léonard de Vinci (Carnet XIX)*.

3.2 Considérations sur la polymérisation des polynitrosoaryles en réseaux covalents

Au cours de la polymérisation des composés polynitroso, la formation d'une multitude de structures peut, en principe, survenir. Une part importante de cette complexité découle du fait que tant des azodioxydes *cis* que *trans* peuvent se former lors de la réaction de dimérisation. Par conséquent, des phases solides – cristallines ou amorphes – composées soit de la forme monomérique des polynitrosoaryles, soit d'azodioxydes *cis* ou *trans* ou encore d'une combinaison de ces dernières, pourraient être produites lors de leur assemblage. Afin d'obtenir des poly(azodioxydes) cristallins et, par extension, d'éviter la formation d'autres phases indésirables, trois conditions essentielles doivent être respectées.

1. *Une phase cristalline stable, résultant de l'assemblage des groupes nitroso en azodioxydes, doit exister.*

Cette première condition peut sembler triviale, mais prédire l'existence d'une phase inconnue n'est pas toujours une mince affaire. Il est néanmoins possible d'anticiper la formation de certains réseaux en suivant les mêmes préceptes que la tectonique moléculaire, c'est-à-dire par l'usage de molécules rigides orientant des groupes nitroso dans une géométrie bien définie. Dans le cadre de cette thèse, seule la phase cristalline des poly(*trans*-azodioxydes) a été ciblée, et ce choix constitue notre point de départ de la conception des composés polynitroso monomères. Puisque les liaisons *trans* azodioxy lient les nitrosoarènes de façon linéaire, seule la géométrie des cœurs moléculaires sélectionnés dirigera la topologie de la polymérisation. Par ailleurs, l'usage de molécules rigides peut aussi empêcher la formation de poly(*cis*-azodioxydes) cristallins puisque la formation de liaisons *cis* azodioxy a pour conséquence le repliement des chaînes polymériques sur elles-mêmes. Aussi, dans le cas de composés polynitrosoaryles conçus pour polymériser en poly(*trans*-azodioxydes), ce repliement engendra-t-il un important encombrement stérique lorsque répété, empêchant alors la formation de structures ordonnées puisque la croissance du polymère deviendra impossible.

2. *La polymérisation doit être suffisamment réversible pour permettre la correction d'erreurs d'assemblage.*

Cette deuxième condition est nécessaire sans quoi, nous l'avons vu au chapitre 1, des phases amorphes seront fort probablement obtenues. Elle peut être respectée en contrôlant les paramètres thermodynamiques de l'équilibre entre les nitrosoarènes et leurs dimères. En effet, l'énergie libre d'activation associée à la dimérisation des nitrosoarènes est faible sauf dans les cas où la délocalisation électronique impliquant le cycle aromatique dans le groupe nitroso est très limitée. Ainsi, en sélectionnant des composés polynitrosoaryles où les groupes nitroso ont une nature similaire à celui du nitrosobenzène, un équilibre rapide entre les nitrosoarènes et leurs dimères aura certainement lieu à température ambiante. Il est judicieux de rappeler qu'avec ce type de nitrosoarène, la formation d'azodioxydes de configuration *cis* est cinétiquement favorisée par rapport aux azodioxydes de configuration *trans*. Un équilibre rapide sera donc crucial pour assurer que les dimères *cis* générés au cours de la polymérisation se dissocient pour éventuellement conduire à la formation exclusive de dimères *trans*.

3. *La formation d'un réseau covalent doit être favorisée par rapport à la cristallisation ou à la précipitation de la forme monomérique des polynitrosoaryles.*



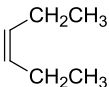




Cette troisième condition est la moins évidente à contrôler car, en faisant le choix d'employer des composés dont les groupes nitroso sont de nature similaire à celui du nitrosobenzène, la réaction de dimérisation est par extension défavorisée en solution à température ambiante. Toutefois, puisque la constante d'équilibre d'une dimérisation augmente nécessairement avec la concentration des monomères en solution, une haute concentration pourrait renverser cette tendance. De plus, la formation d'azodioxydes est aussi favorable à basse température puisque dans ces conditions, l'entropie défavorable associée à la dimérisation a un moindre impact. Cependant, ces deux facteurs ont aussi l'effet pervers de promouvoir du même souffle la cristallisation de la forme monomérique des composés polynitroso. L'effet global d'une telle compétition est donc difficile à prédire. De plus, les facteurs régissant la vitesse et le

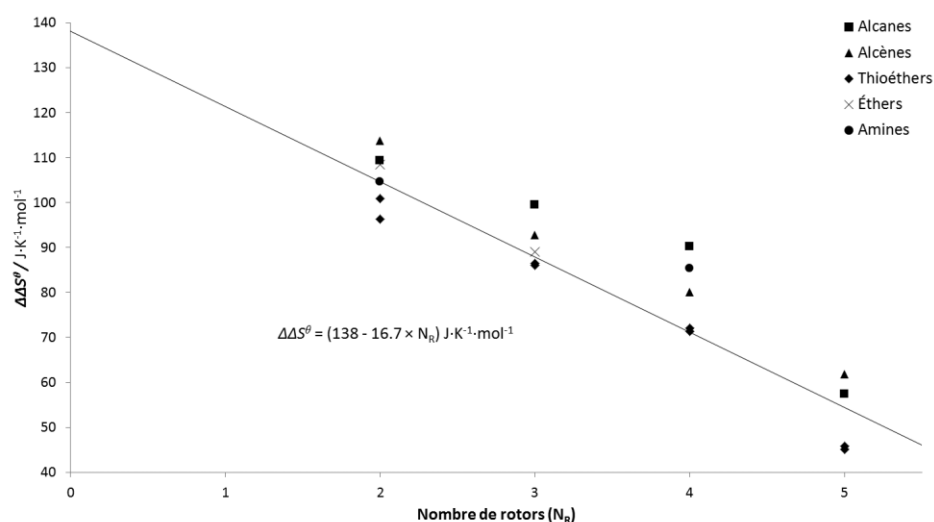
mécanisme des cristallisations ne sont pas encore bien compris. La création même d'une phase solide a aussi le potentiel de favoriser la formation d'un réseau covalent. En effet, la désolvatation des monomères ainsi que l'établissement d'une série d'interactions faibles à l'état cristallin peuvent contribuer significativement à la stabilité globale des azodioxydes à l'état solide. C'est d'ailleurs la formation d'interactions intermoléculaires stabilisantes qui explique en partie pourquoi de nombreux nitrosoarènes tendent à former des azodioxydes à l'état solide alors que leur dimérisation est défavorisée en solution.

3.2.1 Importance de l'entropie des réactions de cyclisations dans la formation des réseaux covalents

La topologie même d'un réseau covalent formé par polymérisation aura aussi un impact important sur l'énergie libre de ladite polymérisation puisqu'une réaction de cyclisation est associée à une entropie largement inférieure à celle de sa réaction intermoléculaire correspondante.¹⁸⁹ Ainsi, si un nombre suffisant de cycles sont créés, la tendance thermodynamique qui, dans le cas qui nous intéresse, favorise la dissociation des azodioxydes, pourrait ultimement être inversée. En effet, compte tenu que l'entropie est la source de l'instabilité des azodioxydes en solution, il va de soi que toute diminution de celle-ci aura un effet globalement stabilisant. En comparant les valeurs d'entropie de réactions de cyclisations simples à leur dimérisation correspondantes, on peut montrer que, pour les cycles relativement rigides, la différence d'entropie ($\Delta\Delta S^\theta$) varie linéairement en fonction de la taille de cycles formés (**Tableau 3.1**). Ainsi, l'entropie associée à une cyclisation est caractérisée par une entropie d'environ $(138 - 16.7/\text{rotor}) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ inférieure relativement à celle d'une dimérisation analogue (**Figure 3.1**).¹⁹⁰ Cette différence est due au fait que la majorité de l'entropie d'une réaction de dimérisation résulte de la perte de degrés de liberté translationnels et rotationnels qui ne survient pas lors d'une réaction de cyclisation. La formation d'un cycle entraîne néanmoins la perte d'autres degrés de liberté pour chaque liaison où la rotation libre est perdue, d'où la variation relative de l'entropie en fonction du nombre de rotors contenus dans un cycle.

Tableau 3.1. Différences d'entropie associées à des réactions hypothétiques à l'état gazeux.¹⁹⁰

Réactions comparées			Taille du cycle, n	$\Delta\Delta S^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_3$	\rightleftharpoons	 $(\text{CH}_2)_n + \text{H}_2$	3	109.3	
			4	99.50	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 + \text{H}_2$	5	90.21	
			6	57.40	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CH}_3$	\rightleftharpoons	 $(\text{CH}_2)_{n-2} + 2\text{H}_2$	3	113.8	
			4	92.80	
$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	\rightleftharpoons		5	80.12	
			6	61.76	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-3}\text{SCH}_3$	\rightleftharpoons	 $(\text{CH}_2)_{n-1} + \text{H}_2$	3	100.9	
			4	86.53	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 + \text{H}_2$	5	72.09	
			6	45.86	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{SH}$	\rightleftharpoons	 $(\text{CH}_2)_{n-1} + \text{H}_2$	3	96.36	
			4	86.02	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 + \text{H}_2$	5	71.34	
			6	45.06	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{OH}$	\rightleftharpoons	 $(\text{CH}_2)_{n-1} + \text{H}_2$	3	108.4	
			4	89.08	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_3$		\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2$	4	89.08
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{NH}_2$	\rightleftharpoons	 $(\text{CH}_2)_{n-1} + \text{H}_2$	3	104.6	
			5	85.32	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_3$		\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2$	5	85.32

**Figure 3.1.** Différences d'entropie associées à des réactions hypothétiques à l'état gazeux en fonction du nombre de rotors contenus dans les cycles.¹⁹⁰

Le bis(*o*-nitrosobenzyle) (**3.1**)¹⁶⁴ permet d'évaluer la validité de cette relation en ce qui a trait à la dimérisation des nitrosoarènes. En effet, lors de sa cyclisation en azodioxyde cyclique **3.2**, cinq rotors sont affectés : trois relatifs aux liaisons C–C et deux relatifs aux liaisons C–N. Toutefois, comme la perte de rotation autour des liaisons C–N est aussi présente dans l'association intermoléculaire générant un *cis*-azodioxyde (voir chapitre 2), seuls les trois rotors correspondants aux liaisons C–C sont ici pertinents. Ainsi, en comparant le cas de la dimérisation du nitrosobenzène (**3.3**) en *cis*-azobenzènedioxyde (**3.4**) à celui de l'association intramoléculaire générant l'azodioxyde cyclique **3.2**, on estime à $[219 - (138 - (3 \times 16.7)) = -131]$ J·K⁻¹·mol⁻¹ l'entropie associée à la cyclisation, soit presque exactement la valeur mesurée de -132 J·K⁻¹·mol⁻¹. Cette correspondance confirme avec éloquence la validité de cette analyse.

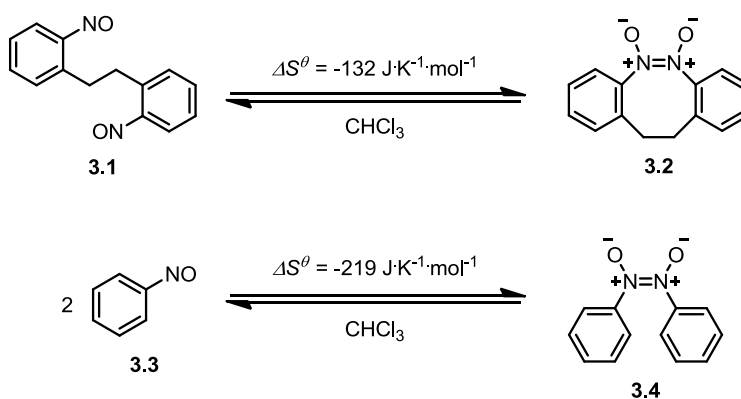


Schéma 3.1. Valeurs des entropies associées à la cyclisation du bis(*o*-nitrosobenzyle) (**3.1**) et à la dimérisation du nitrosobenzène (**3.3**).¹⁶⁴

3.3 Principaux motifs d'association étudiés

Les monomères que nous avons choisis d'étudier dans le cadre de cette thèse peuvent être divisés en trois catégories selon le mode d'association des sous-unités bis(4-nitrosophényles) qu'ils comprennent. Le mode d'association devrait, en principe, dépendre majoritairement de l'angle θ qui sépare deux groupes 4-nitrosophényles dans ces composés (**Figure 3.2**). Ainsi, la formation d'un hexamère cyclique est pressentie lorsque $\theta = 120^\circ$. Cet angle est certainement idéal pour la formation d'un macrocycle contenant six unités *trans*-azodioxyphényles linéaires et relativement rigides, à l'instar de la structure du benzène, elle-même constituée de six atomes de carbones de géométrie trigonale. L'association en hexamère cyclique est aussi pressentie lorsque $\theta = 109.5^\circ$. En effet, la rigidité des unités *trans*-azodioxyphényles liant six groupes méthylène pourrait générer une structure adoptant une conformation chaise rappelant celle du cyclohexane. Enfin, lorsque $\theta = 60^\circ$, un assemblage en trimère cyclique nous semble le plus probable. Il est utile de noter que ces sous-unités ont toutes le potentiel de s'assembler en d'autres macrocycles. Cependant, contrairement à ces alternatives, il ne devrait pas y avoir de tension dans les oligomères cycliques postulés. De plus, l'entropie associée à la formation du trimère cyclique, lorsque $\theta = 60^\circ$, devrait être minimale comparativement à d'autres structures puisqu'il est le plus petit macrocycle pouvant être formé de l'association d'unités bis(4-nitrosophényles) par des liaisons *trans* azodioxy.

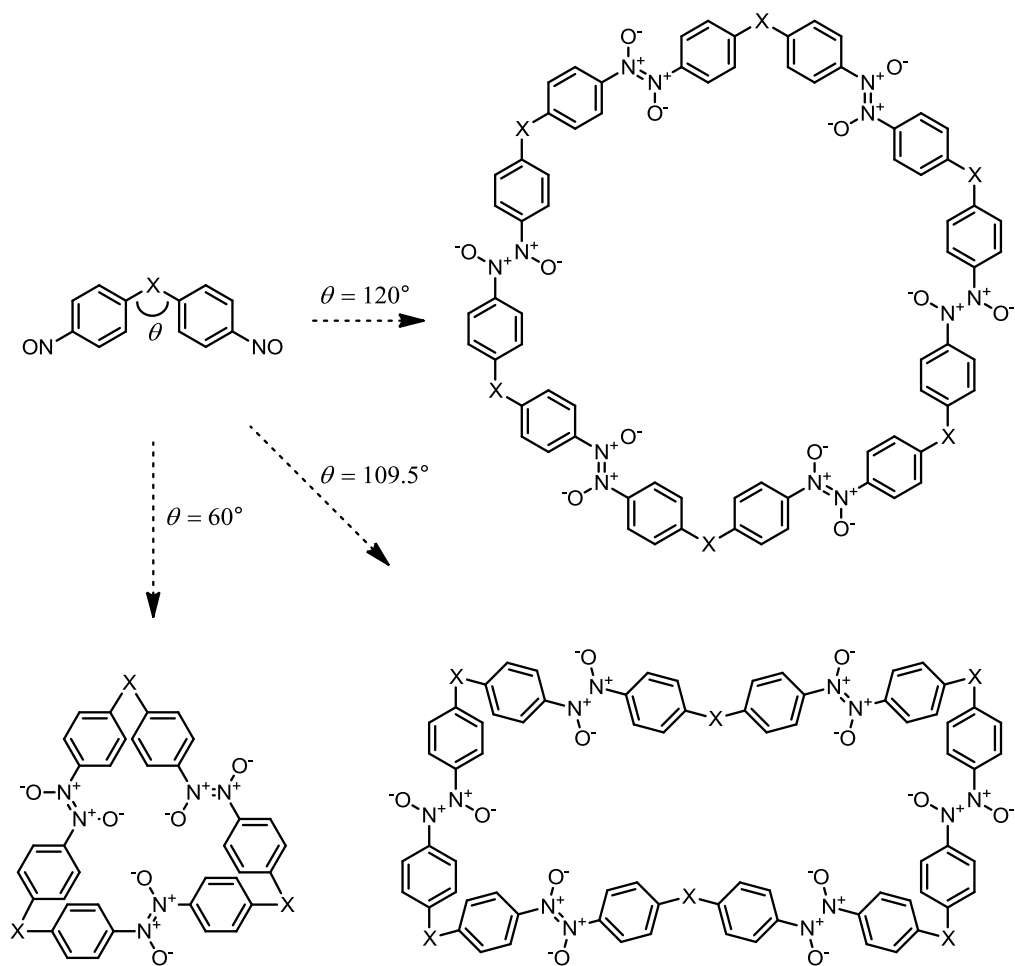


Figure 3.2. Motifs d'association prédits de l'autoassemblage de sous-unités bis(4-nitrosophényles) en fonction de l'angle θ séparant deux groupes 4-nitrosophényles.

3.4 Réseaux anticipés de la polymérisation des composés polynitroso

3.4.1 Monomères tétraédriques

Le tétrakis(4-nitrosophényl)méthane (**1.13**), dans lequel quatre groupements nitroso sont rigidement orientés dans une géométrie tétraédrique, est l'archétype de cette famille de monomères. Les dérivés de symétrie tétraédrique du tétraphénylméthane sont couramment employés en ingénierie cristalline et, lorsque leur association est directionnelle et linéaire, leur assemblage conduit normalement aux réseaux diamantoïdes (**Figure 1.12**).¹⁹¹

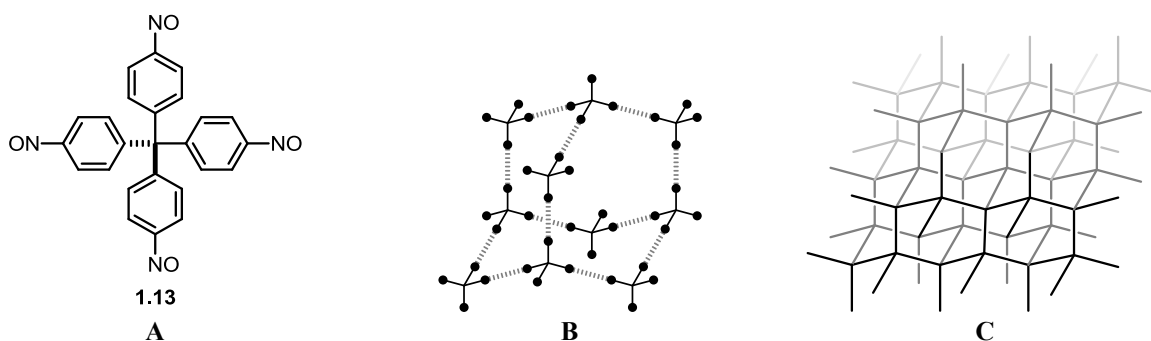
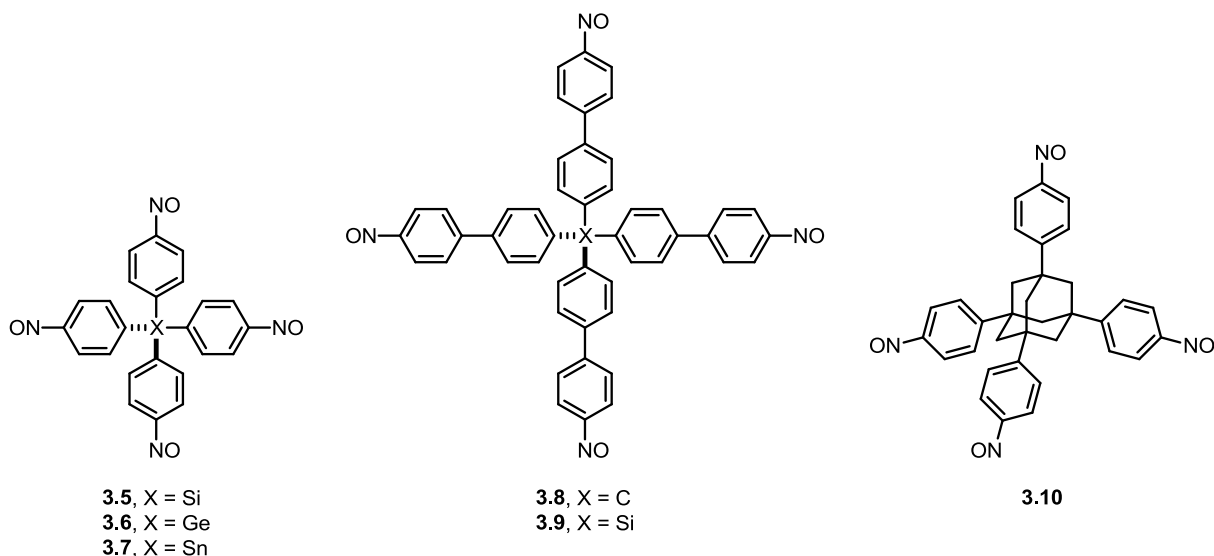


Figure 3.3. (A) Structure du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane. (B, C) Représentations partielles de la structure du réseau diamantoïde anticipé résultant de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane.

Des analogues du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane qui devraient, en principe, adopter le même comportement que le composé parent peuvent être facilement conçus, soit en remplaçant l'atome de carbone central par un atome de silicium, de germanium ou d'étain (composés **3.5-3.7**), soit en allongeant la structure de la molécule en changeant les groupes phényles par des biphényles (composés **3.8-3.9**), ou encore en exploitant la géométrie tétraédrique de l'adamantane pour former le 1,3,5,7-tétrakis(4-nitrosophényl)adamantane (**3.10**). Ces différents composés permettront d'étudier l'effet de la distance séparant les groupes nitroso sur la structure des réseaux covalents.



3.4.1.1 Estimation des paramètres thermodynamiques associés à la formation d'un réseau diamantoïde

Afin d'évaluer les paramètres thermodynamiques associés à la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane et de ses dérivés en réseaux diamantoïdes, la dimérisation d'un composé modèle a d'abord dû être étudiée. Notre choix s'est arrêté sur le mononitrosoarène **3.11** que nous avons préparé à partir de l'amine **3.12**¹⁹² par oxydation avec l'Oxone® dans un mélange biphasique de dichlorométhane et d'eau (**Schéma 3.2**). Un rendement non optimisé de 31% a été obtenu par cette méthode, avec la récupération concomitante de 47% de l'amine **3.12** n'ayant pas réagi. Le mononitrosoarène **3.11** revêt une couleur jaune à l'état solide mais une couleur verte en solution à température ambiante; sa dissociation apparaît ainsi facile et rapide. Le spectre infrarouge de ce solide présente une forte absorbance à 1262 cm⁻¹, ce qui implique qu'il est présent sous la forme d'un azodioxyde de configuration *trans* à cet état.

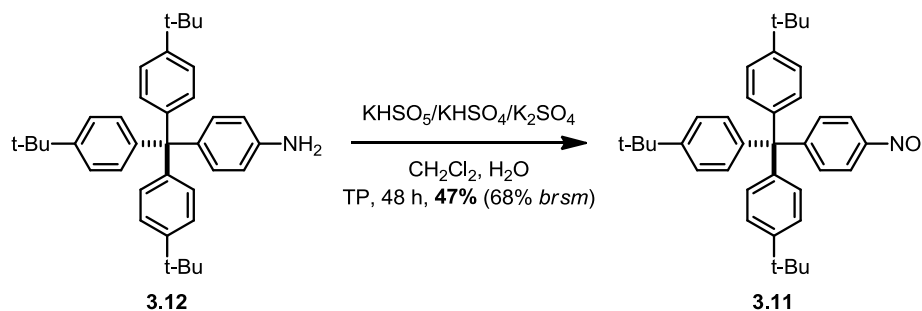


Schéma 3.2. Synthèse du mononitrosoarène **3.11**.

Dans le composé modèle **3.11**, la présence des groupements *tert*-butyles ont deux rôles principaux. Dans un premier temps, ils font en sorte que la solubilité du mononitrosoarène **3.11** est relativement élevée : il demeure soluble à une concentration de 0.1 M jusqu'à -40 °C. Dans un deuxième temps, les groupes *tert*-butyles permettent d'évaluer les populations relatives des formes monomériques et dimériques par spectroscopie RMN ^1H en comparant l'intensité des signaux correspondants aux espèces respectives. Ainsi, en enregistrant les spectres RMN ^1H du mononitrosoarène **3.11** dans le chloroforme entre -5 °C et -40 °C, à intervalle de 5 °C, il a été possible de mesurer les valeurs d'enthalpie et d'entropie de dimérisation comme étant de $-42.1 \pm 1.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de $-174 \pm 7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement (**Figure 3.4**). Pour ce faire, les constantes d'équilibres ont été évaluées puis l'énergie libre a été calculée par les relations thermodynamiques ci-dessous.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

Ensuite, une régression linéaire a été construite par la méthode des moindres carrés et les incertitudes estimées sur ces valeurs correspondent à la somme de deux écart-types. En tenant compte des incertitudes, ces valeurs sont identiques aux valeurs d'enthalpie et d'entropie mesurées dans le chloroforme pour la dimérisation du nitrosobenzène en *trans*-azodioxybenzène ($-42.5 \pm 1.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $-185 \pm 5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement).

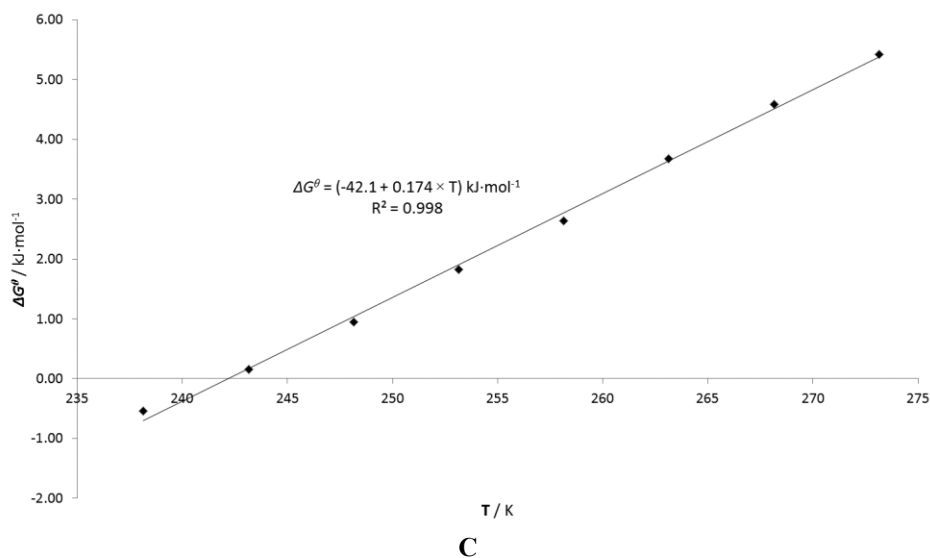
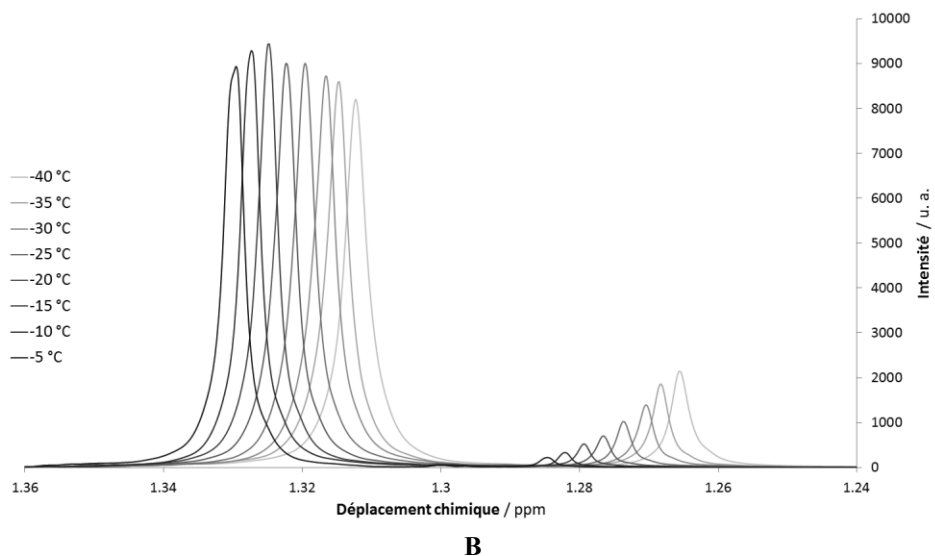
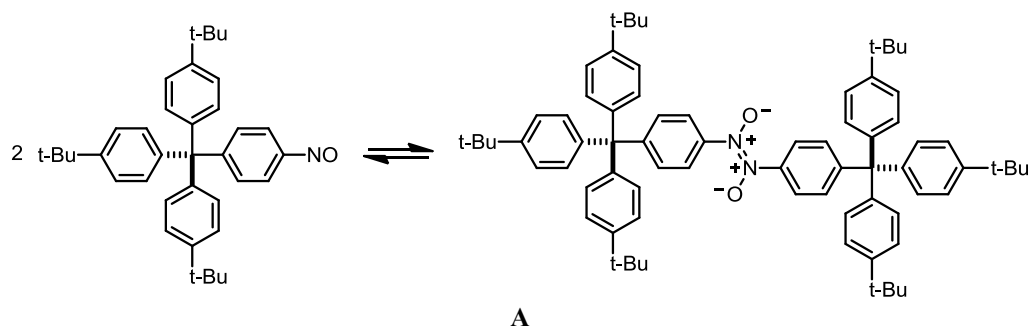


Figure 3.4. (A) Schéma de la dimérisation du mononitrosoarène **3.11**. (B) Spectres RMN ^1H partiels montrant la variation de population entre la forme monomérique et la forme dimérique du mononitrosoarène **3.11** en fonction de la température. (C) Énergie libre de la dimérisation du mononitrosoarène **3.11** calculée par spectroscopie RMN ^1H en fonction de la température.

Surprenamment, la formation d'un seul dimère du mononitrosoarène **3.11** a été observée par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . Considérant que celui-ci est présent à l'état solide sous la forme d'un azodioxyde de configuration *trans* et que les valeurs de ΔH^θ et de ΔS^θ mesurées s'accordent avec celles de la dimérisation du nitrosobenzène en *trans*-azodioxybenzène, il semble que, dans le cas présent, seul le dimère *trans* est formé à basse température. Ce phénomène découle vraisemblablement de l'encombrement stérique considérable qui serait présent dans un dimère *cis* (**Figure 3.5**).

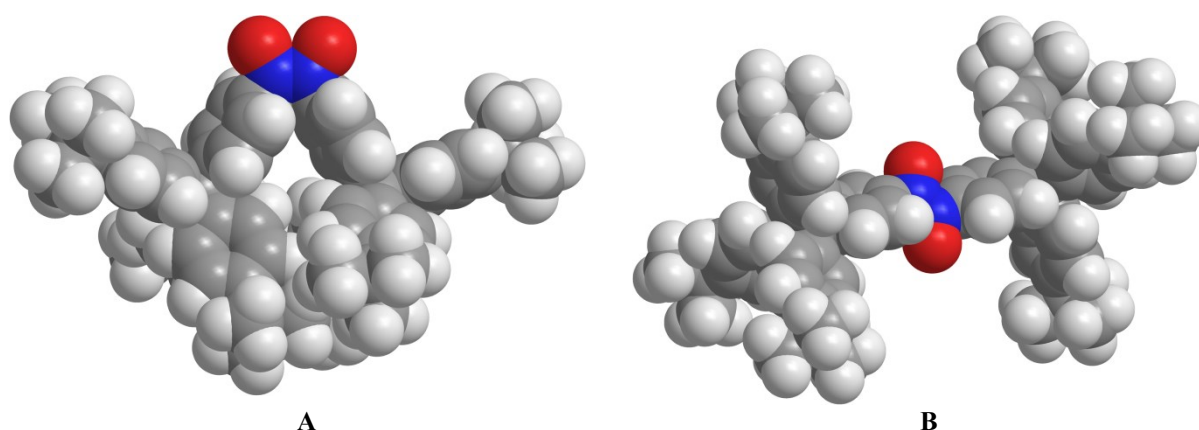
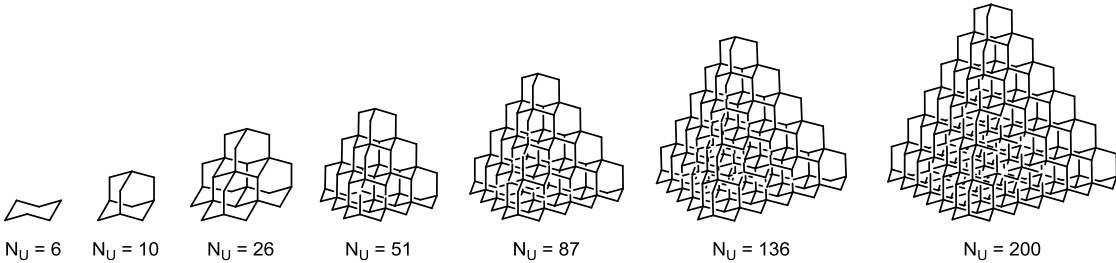


Figure 3.5. Représentations générées par modélisation moléculaire (champ de force MMFF94¹⁹³) (A) de la structure du dimère *cis* et (B) de la structure du dimère *trans* du mononitrosoarène **3.11**.

À partir des valeurs de ΔH^θ et de ΔS^θ mesurées ci-haut, il est possible d'estimer quantitativement l'effet de la formation de cycles sur l'énergie libre de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane. En effet, en comparant le nombre d'unités de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane (N_U), le nombre de liaisons azodioxy (N_B) et le nombre de cycles (N_C) dans une série logique de fragments de réseaux diamantoïdes (associé à une variable n en fonction de la taille des fragments), on peut alors calculer le nombre de cycles formés par unité monomérique ainsi que le nombre de cycles formés par liaison *trans* azodioxy, soit des représentations de la densité de cycle caractéristique de ces fragments de réseau diamantoïde. De plus, à partir du nombre de rotations libres perdues, soit le nombre de rotors (N_R), on peut estimer les valeurs d'énergie libre et d'entropie associées aux fragments de réseaux par

l'application de la relation décrite à la section 3.2.1. Le **Tableau 3.2** illustre comment ces paramètres associés à différents fragments diamantoïdes varient en fonction de la taille des dits fragments. On constate au **Tableau 3.2** que la formation de cycles lors de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane en réseau diamantoïde a un effet assez important pour renverser la tendance qui défavorise la formation de liaisons *trans* azodioxy en solution à 25 °C. En effet, l'énergie libre diminue progressivement en fonction de la taille des fragments. Il en découle que l'enthalpie associée à la formation de liaisons azodioxyde est donc une force motrice suffisante pour entraîner sa polymérisation en solution. Par ailleurs, on estime à moins de 50 le nombre d'unités de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane nécessaires pour former une structure où la valeur de ΔG^θ est négative.

Tableau 3.2. Nombres d'unités de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane, de liaisons azodioxyde, de cycles et de rotors contenus dans une série de fragments de réseaux diamantoïdes ainsi que les paramètres thermodynamiques correspondants à la formation de ces fragments de réseaux. La variable n représente l'augmentation graduelle du nombre d'unités de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane dans cette série.



n	N_U	N_B	N_C	N_R	N_C/N_U	N_C/N_B	$^a \Delta G^\theta$ kJ·mol ⁻¹	ΔS^θ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$^a \Delta G^\theta/N_B$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta S^\theta/N_B$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
-	2	1	0	0	0	0	9.78	-174	9.78	-174
-	6	6	1	5	0.167	0.167	42.5	-990	6.79	-165
1	10	12	3	9	0.300	0.250	38.7	-1824	2.95	-152
2	26	36	11	25	0.423	0.306	23.9	-5164	0.39	-143
3	51	76	26	50	0.510	0.342	-77.7	-10471	-1.30	-138
4	87	136	50	85	0.575	0.368	-304.4	-18183	-2.51	-134
5	136	220	85	134	0.625	0.386	-679.3	-28787	-3.32	-131
6	200	332	133	198	0.665	0.401	-1240.8	-42718	-3.98	-129
∞	-	-	-	-	1	1/2	-	-	-8.31	-113

^a 298.15 K

Le **Tableau 3.2** indique aussi que les valeurs de N_U , N_B , N_C , N_R , ΔG^θ et ΔS^θ varient dans cette série selon des fonctions polynomiales d'ordre 3, ce qui est attendu compte tenu de la nature tridimensionnelle du réseau diamantoïde (**Figure 3.6**). On peut ainsi définir une *entropie effective*, soit la valeur de $\Delta S^\theta/N_B$ et, suivant le même raisonnement, une *énergie libre effective*, soit la valeur de $\Delta G^\theta/N_B$. Ces valeurs représentent l'entropie et l'énergie libre moyenne associées à la formation des liaisons *trans* azodioxy dans ces fragments de réseau. Lorsque la valeur de n tend vers l'infini, on peut calculer, par exemple, l'entropie effective pour la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane, soit $-113 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta S^\theta}{N_B} \right) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{[-75.5557n^3 - 530.601n^2 - 1214.96n - 5.00241] \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}}{\frac{2n^3}{3} + 4n^2 + \frac{22n}{3}} \right) = -113 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette valeur contraste dramatiquement avec celle de l'entropie associée à la réaction de dimérisation ($-174 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Par extension, la valeur de l'énergie libre effective calculée à 25°C , soit $-8.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, est non seulement largement inférieure à celle associée à la réaction de dimérisation ($9.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), elle est aussi négative. C'est donc dire qu'en moyenne, la formation de chaque liaison *trans* azodioxy est ici favorisée à 25°C .

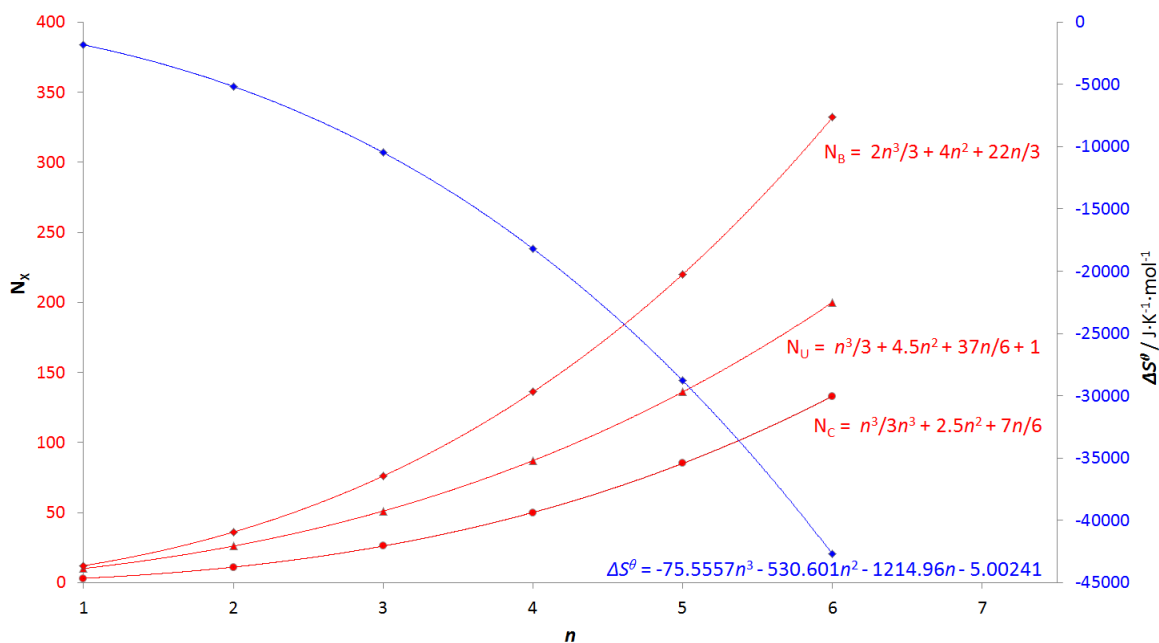


Figure 3.6. Variations de N_U , N_B , N_C et ΔS^θ en fonction de n pour le cas de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane en réseau diamantoïde.

3.4.2 Monomères trigonaux plans

Le représentant le plus simple de cette deuxième famille de monomères est le 1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène (**3.13**), dans lequel trois groupes nitroso sont rigidement orientés dans une géométrie trigonale plane. Il s'ensuit que la polymérisation du 1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène devrait conduire à la formation d'un réseau bidimensionnel en nid d'abeille (**Figure 3.12**). Un proche dérivé du 1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène, le 2,4,6-triméthyl-1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène (**3.14**), devrait avoir un comportement semblable à son composé parent. Cependant, la conformation de cet analogue, où les noyaux aromatiques périphériques sont forcés d'adopter une orientation presque perpendiculaire à celle du phényle central, devrait empêcher la formation de liaisons *cis* azodioxy durant la polymérisation (*vide infra*).

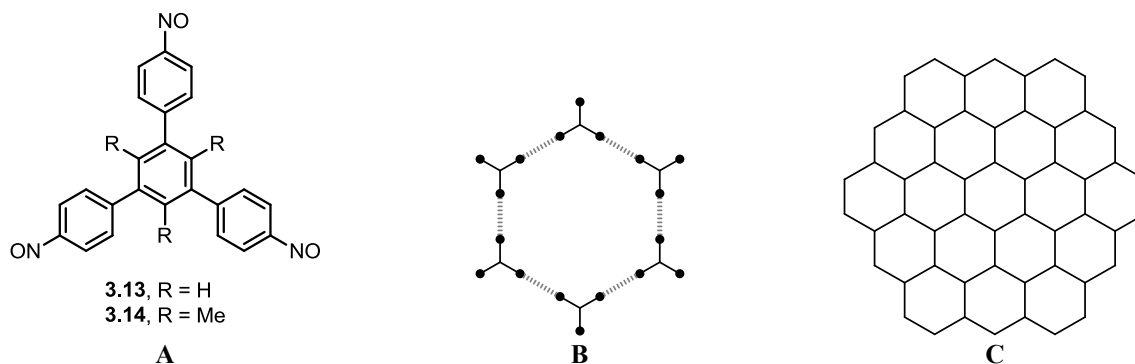


Figure 3.7. (A) Structure du 1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène et du 2,4,6-triméthyl-1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène. (B, C) Représentations partielles de la structure du réseau en nid d'abeille anticipé résultant de la polymérisation du 1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène.

3.4.2.1 Estimation des paramètres thermodynamiques associés à la formation d'un réseau en nid d'abeille

Le composé modèle que nous avons conçu dans le but d'estimer les paramètres thermodynamiques associés à la polymérisation du 1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène est le mononitrosoarène **3.15**. Nous avons synthétisé ce composé en quatre étapes à partir du tribromomesitylène (**3.16**, **Schéma 3.3**). Ainsi, après un couplage de Negishi entre le réactif monozincique du tribromomesitylène et le 4-iodonitrobenzène, un couplage de Suzuki entre l'intermédiaire **3.17** et un excès d'acide (4-(*tert*-butyl)phényl)boronique a fourni le triarylbenzène **3.18**. La réduction partielle par hydrogénation catalytique a ensuite généré une *N*-arylhydroxylamine qui, une fois oxydée par le réactif de Fétizon, a finalement conduit au produit désiré dans un rendement global de 50%. Le mononitrosoarène **3.15** présente une couleur verte tant à l'état solide qu'en solution. Sa structure cristalline, résolue par diffraction des rayons X, confirme sa forme monomérique à l'état solide et sera décrite en détails au chapitre 6. Bien qu'il soit rare que les nitrosoarènes non stabilisés par résonance soient isolés sous une forme monomérique à l'état solide, ce phénomène n'est pas sans précédents (voir chapitre 2). En effet, la cristallisation de la forme monomérique des nitrosoarènes est toujours en compétition avec la cristallisation de leurs formes dimériques et les facteurs cinétiques et thermodynamiques propres à cette compétition sont encore mal compris.

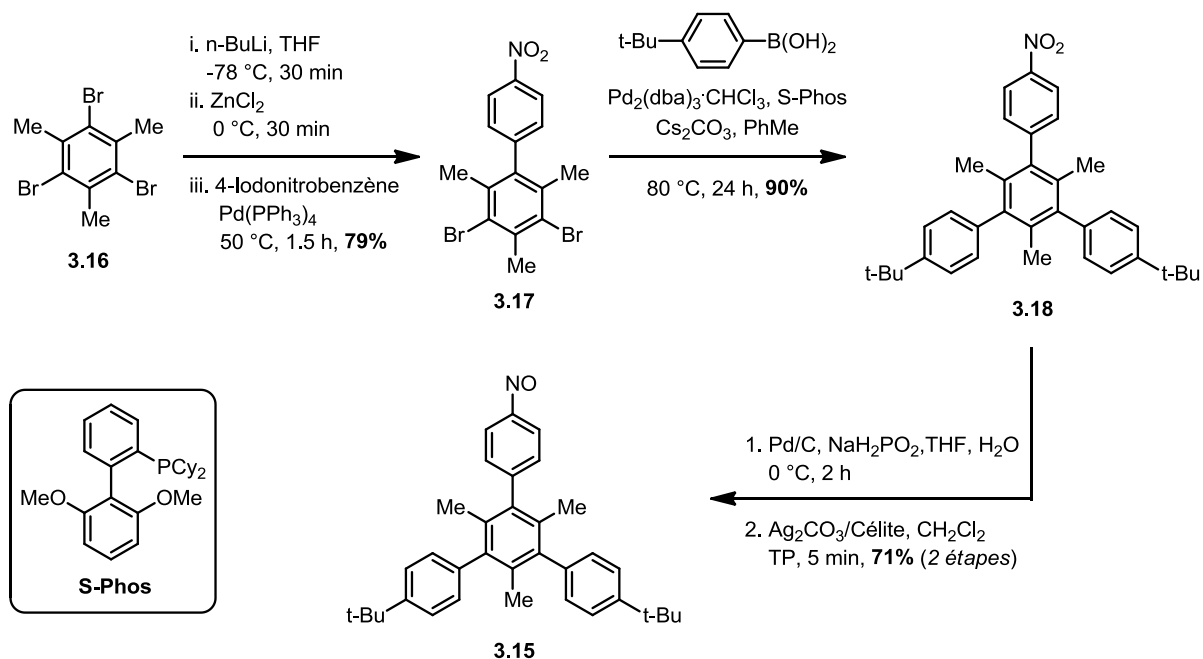


Schéma 3.3. Synthèse du mononitrosoarène **3.15**.

Comme c'était le cas pour le composé modèle du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane, les groupements *tert*-butyles confèrent ici aussi une solubilité élevée au mononitrosoarène **3.15** et permettent de mesurer les valeurs de ΔH^θ et de ΔS^θ par spectroscopie RMN ^1H . Les trois groupes méthyles présents sur le phényle central ont été introduits afin de supprimer la formation d'un azodioxyde *cis*. En effet, les modèles moléculaires suggèrent que les groupes méthyles imposent à cette structure une conformation statique autour des liaisons biaryles. Ceci entraîne un important encombrement stérique dans le dimère *cis* qui n'est pas présent dans le composé analogue dénué de ces groupes méthyles (**Figure 3.8**).

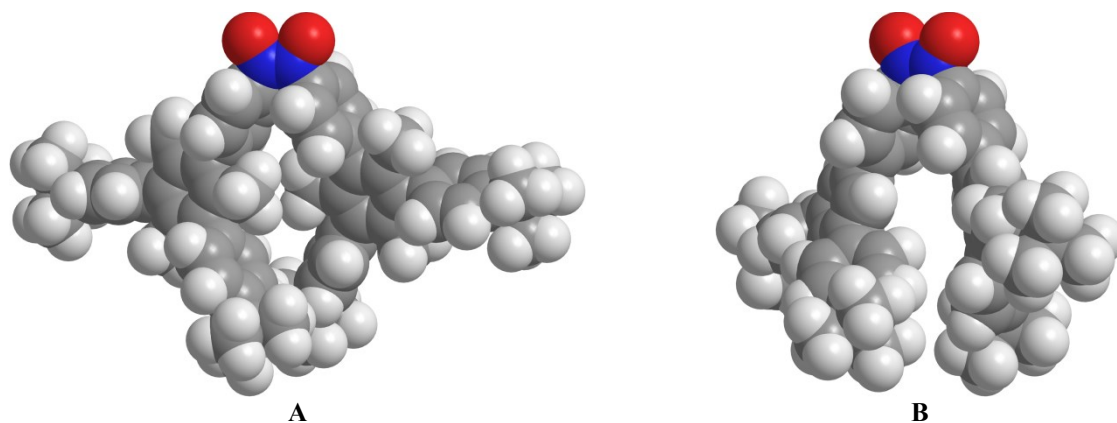


Figure 3.8. Représentations générées par modélisation moléculaire (champ de force MMFF94¹⁹³) de la structure du dimère *cis* (A) du mononitrosoarène **3.15** et (B) de son homologue sans groupes méthyles.

Les spectres RMN ^1H du mononitrosoarène **3.15** ont été enregistrés dans le chloroforme entre $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, à intervalle de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et, tel qu'anticipé, la formation exclusive d'un azodioxyde *trans* a alors été observée par RMN ^1H et ^{13}C . Les valeurs d'enthalpie et d'entropie de dimérisation mesurées sont de $-41.3 \pm 2.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de $-168 \pm 9\text{ J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement (**Figure 3.9**). Celles-ci sont, ici encore, effectivement identiques à celles rapportées pour la dimérisation du nitrosobenzène en *trans*-azodioxybenzène.

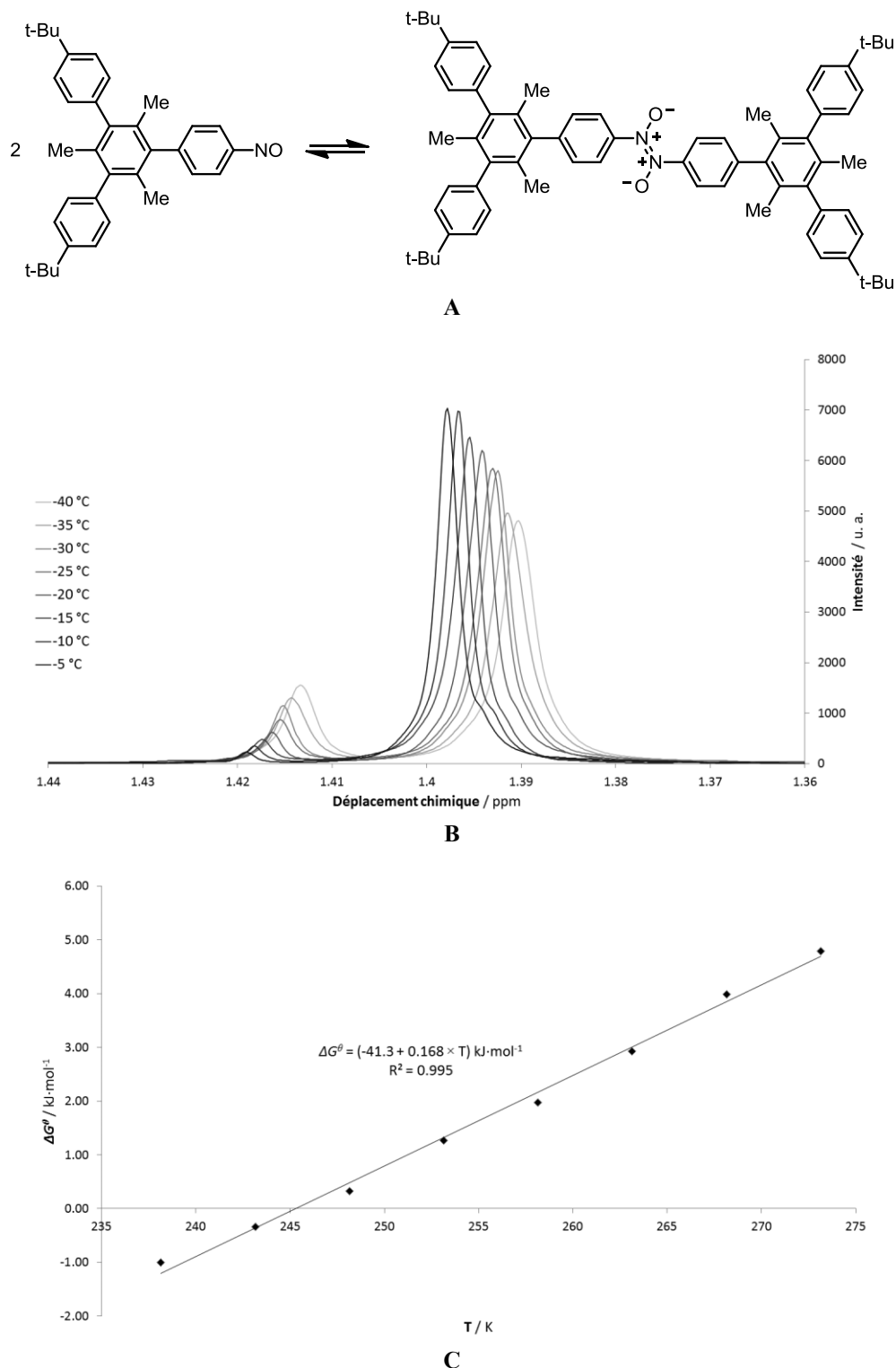
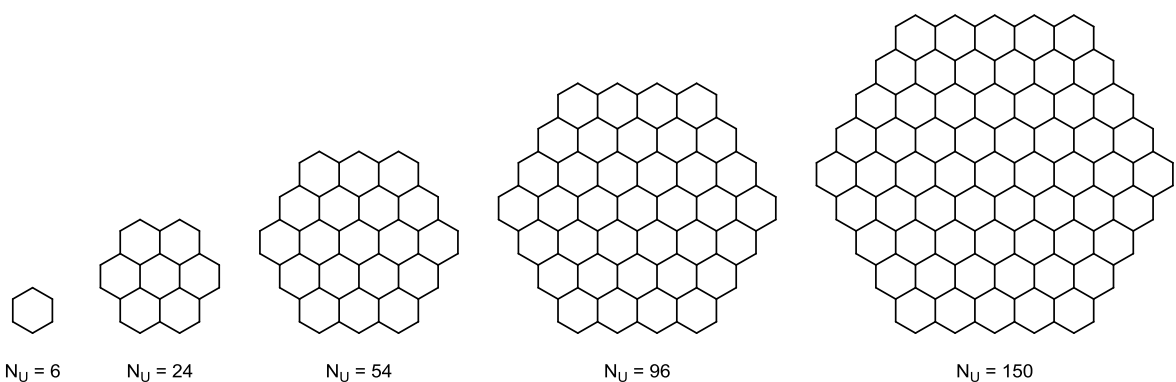


Figure 3.9. (A) Schéma de la dimérisation du mononitrosoarène **3.15**. (B) Spectres RMN ^1H partiels montrant la variation de population entre la forme monomérique et la forme dimérique du mononitrosoarène **3.15** en fonction de la température. (C) Énergie libre de la dimérisation du mononitrosoarène **3.15** calculée par spectroscopie RMN ^1H en fonction de la température.

À partir des valeurs de ΔH^θ et de ΔS^θ mesurées pour le composé modèle, nous avons calculé les paramètres caractéristiques d'un réseau en nid d'abeille en procédant de la même façon que dans le cas des réseaux diamantoïdes (**Tableau 3.3**). On constate au **Tableau 3.3** que la formation de cycles a ici un effet sévèrement diminué relativement au cas de la polymérisation en réseau diamantoïde. Cet effet est néanmoins suffisant pour renverser la tendance qui défavorise la formation de liaisons azodioxyde en solution à 25 °C, mais la faible densité de cycle du réseau en nid d'abeille fait en sorte qu'entre 200 et 300 unités de tris(4-nitrosophényl)méthane sont requises avant d'atteindre le seuil où l'énergie libre effective est nulle.

Tableau 3.3. Nombres d'unités de 1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène, de liaisons azodioxyde, de cycles et de rotors contenus dans une série de fragments de réseaux en nid d'abeille ainsi que les paramètres thermodynamiques correspondants à la formation de ces fragments de réseaux. La variable n représente l'augmentation graduelle du nombre d'unités de 1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène dans cette série.



n	N_U	N_B	N_C	N_R	N_C/N_U	N_C/N_B	$^a \Delta G^\theta$ kJ·mol ⁻¹	ΔS^θ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$^a \Delta G^\theta/N_B$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta S^\theta/N_B$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
-	2	1	0	0	0	0	8.79	-168	8.79	-168
-	6	6	1	5	0.167	0.167	36.5	-990	6.09	-165
1	24	30	7	23	0.292	0.233	90.3	-4638	3.01	-155
2	54	72	19	53	0.352	0.264	115.1	-10792	1.60	-150
3	96	132	37	95	0.385	0.280	111.1	-19449	0.84	-147
4	150	210	61	149	0.407	0.290	78.1	-30611	0.37	-146
5	216	306	91	215	0.421	0.297	16.2	-44278	0.05	-145
6	294	420	127	293	0.432	0.302	-74.6	-60449	-0.18	-144
∞	∞	∞	∞	∞	1/2	1/3	-	-	-1.61	-139

^a 298.15 K

Le **Tableau 3.3** montre aussi que les valeurs de N_U , N_B , N_C , N_R , ΔG^θ et ΔS^θ varient selon des fonctions polynomiales d'ordre 2, ce qui est attendu compte tenu de la nature bidimensionnelle du réseau en nid d'abeille. Les valeurs d'énergie libre effective à 25 °C et d'entropie effective ont ici été estimées à $-1.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $-139 \text{ J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement. Tout comme c'était le cas pour le réseau diamantoïde, c'est donc dire qu'en moyenne, la formation de chaque liaison *trans* azodioxyde entre les unités de 1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène est ici encore favorisée, bien que très modérément, à 25 °C.

3.4.3 Monomères rectangulaires plans

Le tétrakis(4-nitrosophényl)éthylène (**3.19**) et son analogue **3.20** partagent une géométrie rectangulaire plane. L'orientation des groupes 4-nitrosophényles dans ces composés laisse anticiper la formation d'un réseau bidimensionnel de type Kagome où les sous-unités s'assemblent en trimères cycliques (**Figure 3.10**).

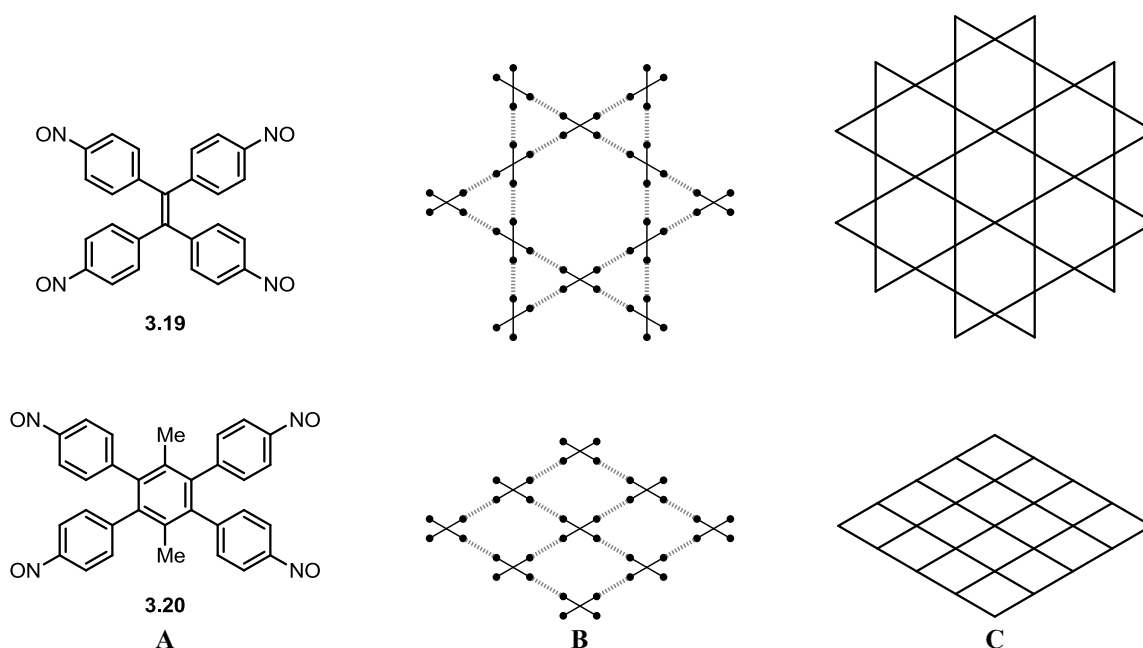


Figure 3.10. (A) Structure du tétrakis(4-nitrosophényl)éthylène et du 3,6,-diméthyl-1,2,4,5-tétrakis(4-nitrosophényl)benzène. (B, C) Représentations partielles de la structure des réseaux anticipés de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)éthylène.

Toutefois, une autre possibilité à ne pas négliger est la formation d'un réseau bidimensionnel formé par l'association des sous-unités en tétramères cycliques car, bien que l'entropie de formation d'un tétramère est supérieure à celle d'un trimère, ces deux macrocycles ne sont pas tendus. L'analyse de la topologie de ces réseaux montre d'ailleurs qu'il n'y a pas de préférence thermodynamique à l'égard de l'un ou l'autre de ces réseaux du point de vue de l'entropie et de l'énergie libre effective de polymérisation (**Tableaux 3.4 et 3.5**). En effet, dans les deux cas, ces valeurs ont été estimées à $-107 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et à $-9.30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement.

Tableau 3.4. Nombres d'unités de tétrakis(4-nitrosophényl)éthylène, de liaisons azodioxyde, de cycles et de rotors contenus dans une série de fragments de réseaux Kagome ainsi que les paramètres thermodynamiques correspondants à la formation de ces fragments de réseaux. La variable n représente l'augmentation graduelle du nombre d'unités de tétrakis(4-nitrosophényl)éthylène dans cette série.

	$N_U = 3$	$N_U = 12$	$N_U = 42$	$N_U = 90$	$N_U = 156$					
n	N_U	N_B	N_C	N_R	N_C/N_U	N_C/N_B	$^a \Delta G^\theta$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^θ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$^a \Delta G^\theta/N_B$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta/N_B$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
-	2	1	0	0	0	0	8.79	-168	8.79	-168
-	3	3	1	2	0.333	0.333	-4.82	-568	-399	-133
1	12	18	7	11	0.583	0.389	-75.1	-2350	-2242	-125
2	42	72	31	41	0.738	0.431	-438.7	-8934	-8502	-118
3	90	162	73	89	0.811	0.451	-1137.2	-19598	-18626	-115
4	156	288	133	155	0.853	0.462	-2170.4	-34343	-32615	-113
5	240	450	211	239	0.879	0.469	-3538.3	-53167	-50467	-112
6	342	648	307	341	0.898	0.474	-5241.1	-76071	-72183	-111
∞	∞	∞	∞	∞	1	1/2	-	-	-9.30	-107

^a 298.15 K

Tableau 3.5. Nombres d'unités de tétrakis(4-nitrosophényl)éthylène, de liaisons azodioxyde, de cycles et de rotors contenus dans une série de fragments de réseaux rectangulaires ainsi que les paramètres thermodynamiques correspondants à la formation de ces fragments de réseaux. La variable n représente l'augmentation graduelle du nombre d'unités de tétrakis(4-nitrosophényl)éthylène dans cette série.

	$N_U = 4$	$N_U = 16$	$N_U = 36$	$N_U = 64$	$N_U = 100$					
n	N_U	N_B	N_C	N_R	N_C/N_U	N_C/N_B	$^a \Delta G^\theta$ kJ·mol ⁻¹	ΔS^θ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$^a \Delta G^\theta/N_B$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta S^\theta/N_B$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
-	2	1	0	0	0	0	8.79	-168	8.79	-168
-	4	4	1	3	0.250	0.250	8.96	-584	2.24	-146
1	16	24	9	15	0.563	0.375	-84.7	-3040	-3.53	-127
2	36	60	25	35	0.694	0.417	-327.2	-7214	-5.45	-120
3	64	112	49	63	0.766	0.438	-718.4	-13105	-6.41	-117
4	100	180	81	99	0.810	0.450	-1258.4	-20713	-6.99	-115
5	144	264	121	143	0.840	0.458	-1947.2	-30039	-7.38	-114
6	196	364	169	195	0.862	0.464	-2784.8	-41081	-7.65	-113
∞	∞	∞	∞	∞	1	1/2	-	-	-9.30	-107

^a 298.15 K

3.4.4 Autres monomères

3.4.4.1 L'hexakis(4-nitrosophényl)benzène

Quelques monomères de géométries différentes de celles présentées ci-haut ont aussi été étudiés. Le cas de l'hexakis(4-nitrosophényl)benzène (**3.21**) est particulièrement intéressant car il comporte, dans sa structure, six groupes 4-nitrosophényles orientés alternativement à 60° et à 120° entre eux. Aussi prévoyons-nous qu'un réseau bidimensionnel triangulaire, incorporant les deux motifs d'association postulés pour ces angles de séparation, résultera de sa polymérisation (**Figure 3.11**).¹⁹⁴ La très grande densité de cycle de ce réseau – conférée par la présence de six groupes nitroso sur un seul monomère – et le fait que peu de rotors sont perdus dans la formation de trimères cycliques fait en sorte que l'énergie libre effective à 25 °C est estimée à -17.0 kJ·mol⁻¹ pour cette polymérisation (**Tableau 3.6**).

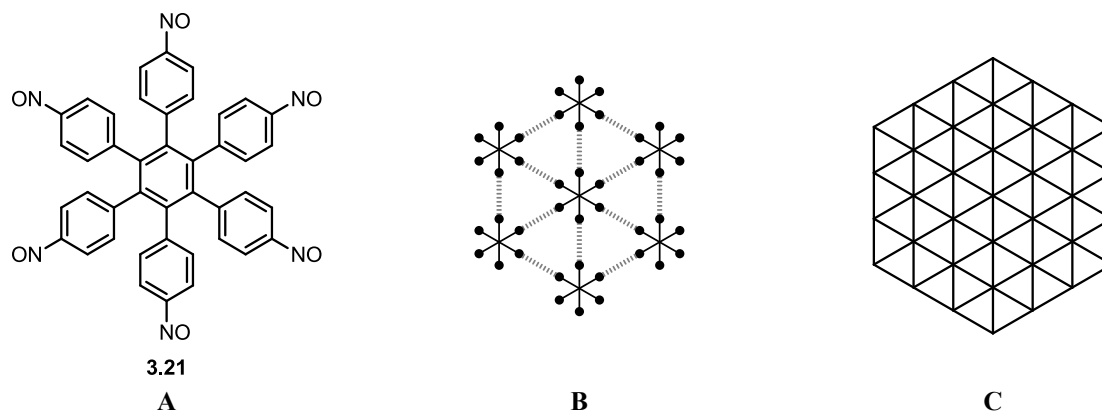


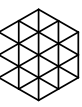
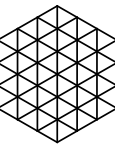
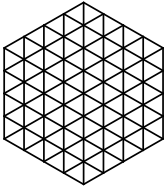


Figure 3.11. (A) Structure de l'hexakis(4-nitrosophényl)benzène. (B, C) Représentations partielles de la structure du réseau triangulaire anticipé résultant de la polymérisation de l'hexakis(4-nitrosophényl)benzène.

Tableau 3.6. Nombres d'unités d'hexakis(4-nitrosophényl)benzène, de liaisons azodioxyde, de cycles et de rotors contenus dans une série de fragments de réseaux triangulaires ainsi que les paramètres thermodynamiques correspondants à la formation de ces fragments de réseaux. La variable n représente l'augmentation graduelle du nombre d'unités d'hexakis(4-nitrosophényl)benzène dans cette série.

										
	$N_U = 3$	$N_U = 7$	$N_U = 19$	$N_U = 37$	$N_U = 61$					
n	N_U	N_B	N_C	N_R	N_C/N_U	N_C/N_B	$^a \Delta G^\theta$ kJ·mol ⁻¹	ΔS^θ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$^a \Delta G^\theta/N_B$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta S^\theta/N_B$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
-	2	1	0	0	0	0	8.79	-168	8.79	-168
-	3	3	1	2	0.333	0.333	-4.82	-417	-1.61	-139
1	7	12	6	6	0.857	0.500	-111.6	-1360	-9.30	-113
2	19	42	24	18	1.263	0.571	-529.0	-4296	-12.6	-102
3	37	90	54	36	1.459	0.600	-1252.3	-8807	-13.9	-97.9
4	61	156	96	60	1.574	0.615	-2281.4	-14893	-14.6	-95.5
5	91	240	150	90	1.648	0.625	-3616.4	-22555	-15.1	-94.0
6	127	342	216	126	1.701	0.632	-5257.3	-31793	-15.4	-93.0
∞	∞	∞	∞	∞	2	2/3	-	-	-17.0	-87.5

^a 298.15 K

3.4.4.2 Le tétrakis(4-nitrosophényl)bismésityle

Le tétrakis(4-nitrosophényl)bismésityle (**3.22**) offre une opportunité de préparer un réseau tridimensionnel à partir de l'association de groupes nitroso séparés par un angle de 120° . Sa géométrie particulière, orientant de façon perpendiculaire deux sous-unités bis(4-nitrosophényle), devrait en principe conduire à un réseau tridimensionnel de type (10,3)-b (**Figure 3.12**).¹⁹⁵

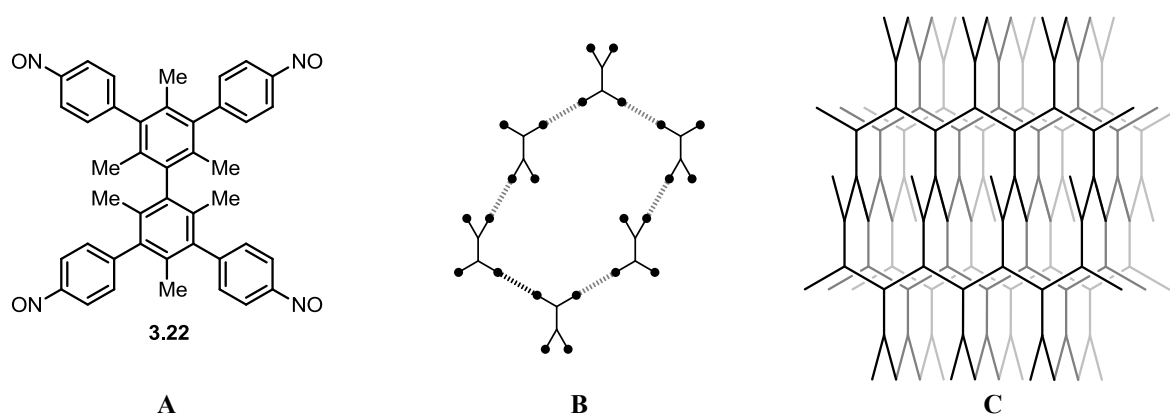
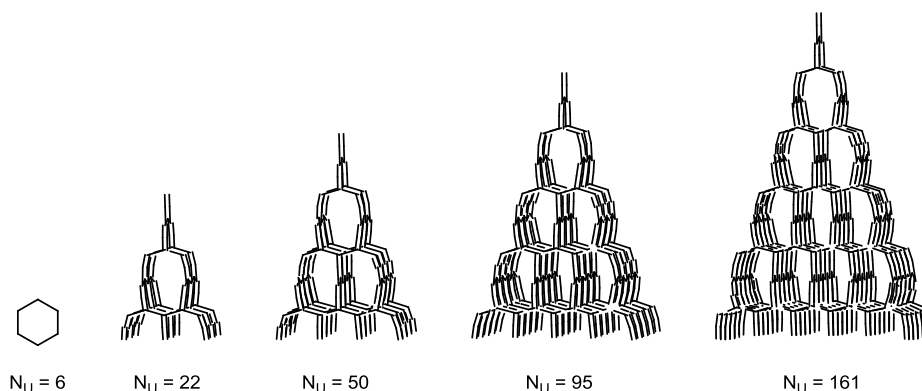


Figure 3.12. (A) Structure du tétrakis(4-nitrosophényl)bismésityle. (B, C) Représentations partielles de la structure du réseau (10,3)-b anticipé résultant de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)bismésityle.

La polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)bismésityle en réseau (10,3)-b est similaire au cas de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane en réseau diamantoïde car ces deux réseaux ont une densité de cycle identique. Toutefois, plus de rotors sont perdus dans le cas présent, et plus de 50 unités sont nécessaires à l'obtention d'une structure dont l'énergie libre est négative à 25°C (**Tableau 3.7**).

Tableau 3.7. Nombres de tétrakis(4-nitrosophényl)bismésityle, de liaisons azodioxyde, de cycles et de rotors contenus dans une série de fragments de réseaux (10,3)-b ainsi que les paramètres thermodynamiques correspondants à la formation de ces fragments de réseaux. La variable n représente l'augmentation graduelle du nombre d'unités de tétrakis(4-nitrosophényl)bismésityle dans cette série.



n	N_U	N_B	N_C	N_R	N_C/N_U	N_C/N_B	${}^a\Delta G^\theta$ kJ·mol ⁻¹	ΔS^θ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	${}^a\Delta G^\theta/N_B$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta S^\theta/N_B$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
-	2	1	0	0	0	0	8.79	-168	8.79	-168
-	6	6	1	5	0.167	0.167	36.5	-954	6.09	-159
1	22	26	5	16	0.227	0.192	103	-3945	3.94	-152
2	50	68	19	48	0.380	0.279	55.0	-9604	0.81	-141
3	95	140	46	90	0.484	0.329	-214.1	-18675	-1.53	-133
4	161	250	90	182	0.559	0.360	-599.5	-32619	-2.40	-130
5	252	406	155	316	0.615	0.382	-1235.6	-52095	-3.04	-128
6	372	616	245	500	0.659	0.398	-2176.6	-78028	-3.53	-127
∞	∞	∞	∞	∞	2	2/3	-	-	-7.13	-115

^a 298.15 K

3.4.4.3 Le tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène

Le tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène (**3.23**) est le dernier monomère ciblé dans le cadre de cette thèse. Celui-ci a le potentiel de former un réseau bidimensionnel par l'association de groupes nitroso séparés par un angle d'environ 109.5°. En effet, dans celui-ci le fragment indénofluorényle impose une géométrie rectangulaire plane entre les quatre groupements nitroso, et, tel que suggéré par une étude cristallographique de composés apparentés, une association des sous-unités en tétramères cycliques plutôt qu'en hexamères cycliques est ici escomptée (**Figure 3.13**).¹⁹⁶

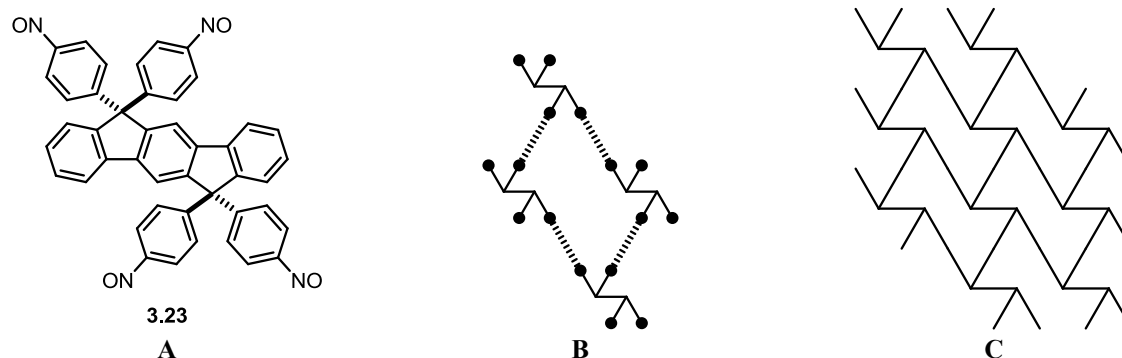


Figure 3.13. (A) Structure du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène. (B, C) Représentations partielles de la structure du réseau bidimensionnel anticipé résultant de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène.

L'analyse du réseau formé d'unités de géométrie rectangulaire plane ayant déjà été présentée à la section 3.4.3, nous épargnerons le lecteur d'une répétition inutile. Ainsi, en utilisant les valeurs d'enthalpie et d'entropie mesurées pour le composé modèle du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane, nous estimons les valeurs de l'énergie libre effective à 25 °C à $-8.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et celle de l'entropie effective à $-113 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit les mêmes estimations que dans le cas de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane en réseau diamantoïde.

3.5 Conclusion

Les conditions essentielles de synthèse des réseaux covalents par la polymérisation des composés polynitroso ont été déterminées. En faisant le choix d'exploiter la formation de liaisons *trans* azodioxy, nous avons utilisé ces conditions pour guider la conception d'une série de composés polynitroso. Trois motifs structuraux ont alors été sélectionnés où des sous-unités 4-nitrosophényles sont séparées par des angles de 60° , 109.5° ou de 120° . Les conséquences de la géométrie des monomères sur la topologie des réseaux potentiellement formés ont été analysées et les paramètres thermodynamiques associés au processus de polymérisation ont alors pu être estimés tant par l'étude de composés modèles que par des considérations entropiques propres aux réactions de cyclisation. À ce point, la prochaine étape consistait à synthétiser ces monomères et celle-ci sera décrite au chapitre suivant.

*L'instabilité, dirait un chimiste, a deux formes :
la fragilité et l'explosibilité.*
– Alfred Jarryⁱ

Chapitre 4

Synthèse des monomères

4.1 Introduction

Dans un article de revue portant sur les composés di- et polynitroso paru en 2005, Gowenlock et Richter-Addo concluent par l'affirmation suivante :

*A need exists for synthetic routes to tri- and polynitroso compounds due to the potential uses of these compounds in new materials.*ⁱⁱ

Cette situation n'avait guère évolué au début de nos recherches en 2009 et, étant donné que nous ciblions précisément cette catégorie de composés, il fut donc nécessaire d'y remédier. Après avoir criblé les méthodes classiques de synthèse des nitrosoarènes, seule l'oxydation des *N*-arylhdroxylamines s'est avérée être satisfaisante pour la préparation des composés polynitroso visés par notre étude. Toutefois, nous avons eu à développer une nouvelle méthodologie de synthèse de ces composés car les protocoles établis ne permettaient pas la synthèse efficace des composés comprenant de multiples groupes *N*-arylhdroxylamine. Notre méthodologie s'est avérée être très générale et a ainsi rendu possible la synthèse des monomères ciblés par notre étude.

ⁱ Critique de la pièce « Joujou » d'Henry Bernstein, 1912.

ⁱⁱ « Un besoin de voies synthétiques aux composés tri- et polynitroso existe en raison des usages potentiels de ces composés dans de nouveaux matériaux. » *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 797.

4.2 La synthèse des nitrosoarènes : un bref survol de la littérature

Les méthodes de préparation des nitrosoarènes peuvent être séparées en deux catégories : les substitutions électrophiles et les oxydations (**Figure 4.1**).¹⁹⁷ Il n'existe malheureusement pas de voie générale pour la préparation des nitrosoarènes. En effet, en pratique les méthodologies de synthèse sont habituellement sélectionnées en fonction de la nature du nitrosoarène ciblé. Par exemple, la nitrosation par substitution électrophile aromatique est la méthode de choix lorsque le noyau aromatique comprend des groupes fortement électrodonneurs alors que l'oxydation des anilines ou des *N*-arylhydroxylamines est habituellement préférée dans les cas où le noyau aromatique ne comprend pas de tels groupes. Les particularités de chacune de ces méthodes seront exposées brièvement dans les sections suivantes.

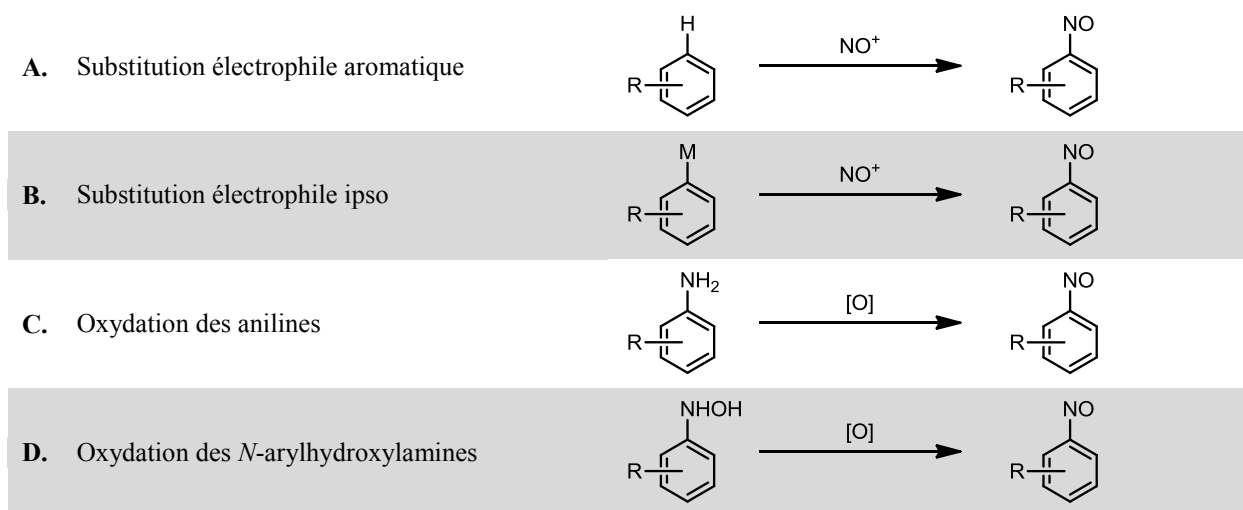


Figure 4.1. Principales réactions ayant été employées pour la synthèse de nitrosoarènes.

4.2.1 Nitrosation par substitution électrophile aromatique

L'étendue de la réaction de nitrosation par substitution électrophile aromatique est limitée aux substrats riches en électrons car l'ion nitrosonium est peu réactif. Ainsi, les anilines tertiaires réagissent spontanément avec les solutions aqueuses d'acide nitreux pour conduire aux *para*-nitrosoanilines-*N,N*-disubstituées.¹⁹⁸ De la même façon, la nitrosation des phénols par les

solutions aqueuses d'acide nitreux est rapide et offre généralement de bons rendements. La nitrosation de l'anisole et de quelques composés aromatiques modérément activés tels que le mésitylène et le *m*-xylène a été accomplie soit par l'action d'un excès de tétrafluoroborate de nitrosyle dans l'acétonitrile, soit en milieu fortement acide (e.g. $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, H_2SO_4).¹⁹⁹ Ces conditions plus réactives conduisent généralement à la formation de sous-produits et, par extension, à des rendements modérés.

4.2.2 Nitrosation par substitution électrophile ipso

L'usage des composés organométalliques dans la préparation des nitrosoarènes remonte à la première synthèse du nitrosobenzène, obtenu par Baeyer en traitant le diphénylmercure avec le bromure de nitrosyle. Similairement, la nitrosation des arylmercuriens par le chlorure de nitrosyle a été employée dans la synthèse de plusieurs nitrosoarènes.²⁰⁰ Durant les années 1970, des procédures basées sur la réaction des arylstannanes avec le chlorure de nitrosyle²⁰¹ et des arylthalliens avec l'acide nitreux²⁰² sont rapportées. Plus récemment, Molander et Cavalcanti ont divulgué une méthode où des acides arylboroniques ou des aryltrifluoroborates sont traités avec le tétrafluoroborate de nitrosonium.²⁰³ Cette méthodologie est à la fois efficace et générale : plus d'une vingtaine de substrats ont été ainsi préparés dans des rendements de 78-96%.

4.2.3 Oxydation des anilines

L'oxydation des anilines primaires en nitrosoarènes est une réaction capricieuse car plusieurs sous-réactions sont en compétition avec la formation des nitrosoarènes. La suroxydation en nitroarènes peut habituellement être contrôlée puisque l'oxydation des nitrosoarènes est plus lente que celle des amines et des *N*-arylhydroxylamines. Toutefois, la condensation du nitrosoarène avec l'aniline de départ (réaction de Mills²⁰⁴) ou avec la *N*-arylhydroxylamine intermédiaire peut rarement être évitée complètement (**Schéma 4.1**).²⁰⁵ En général, les anilines pauvres en électrons sont problématiques car elles sont peu réactives, ce qui se traduit par une durée réactionnelle prolongée favorisant ainsi ces sous-réactions. Des conditions biphasiques

sont parfois employées car elles permettent de séparer les nitrosoarènes formés, peu solubles dans l'eau, des anilines de départ et des intermédiaires *N*-arylhydroxylamine.

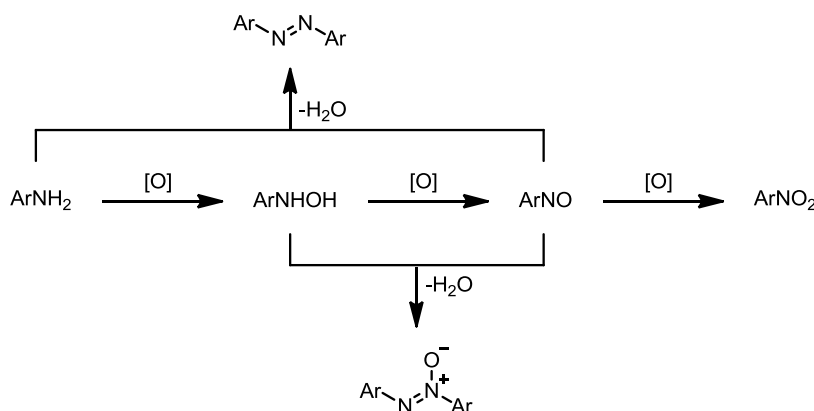


Schéma 4.1. Réactions ayant lieu lors de l'oxydation des anilines en nitrosoarènes.

Quelques oxydants effectuent l'oxydation des anilines primaires en nitrosoarènes. Le premier employé fut l'acide peroxymonosulfurique, aussi appelé acide de Caro.²⁰⁶ Au fil des ans, un grand nombre de nitrosoarènes ont été préparés avec ce réactif.²⁰⁷ Similairement, le peroxymonosulfate de potassium, commercialisé sous le nom Oxone® en sel triple $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, est aussi efficace dans l'oxydation des anilines primaires en nitrosoarènes.²⁰⁸ Enfin, les peracides en milieux aprotiques²⁰⁹ et le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur de tungstène ou de molybdène sont les seules autres conditions communes pour cette transformation.²¹⁰

4.2.4 Oxydation des *N*-arylhydroxylamines

L'oxydation des *N*-arylhydroxylamines est une méthode d'oxydation très douce pour la préparation des nitrosoarènes. Le chlorure de fer(III) est le réactif le plus populaire pour cette réaction et est employé depuis plus d'un siècle.²¹¹ Les sels de chrome(VI) en milieu acide sont aussi des oxydants communs pour effectuer cette transformation.²¹² Plus rarement, l'hypochlorite de *tert*-butyle²¹³ et l'azocarboxylate de diéthyle²¹⁴ sont aussi rencontrés dans ce

contexte. Finalement, une méthode décrite en 1971 par Maassen et de Boer,²¹⁵ sur laquelle nous reviendrons, emploie le réactif de Fétizon²¹⁶ ($\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Célite}$). Cette dernière méthodologie offre d'excellents rendements et son très court temps réactionnel (< 2 minutes!) limite les sous-réactions de condensation entre les nitrosoarènes et les hydroxylamines de départ.

4.3 Évaluation des méthodes de synthèse des nitrosoarènes

Afin d'évaluer la faisabilité de la synthèse des composés polynitroso, le tétrakis(4-nitrosophényl)méthane (**1.13**) a d'abord été choisi comme cible représentative des différents composés visés par notre projet. Puis, en portant une attention particulière au rendement et à l'aisance de la purification de ce produit, les méthodes classiques de synthèse des nitrosoarènes ont été évaluées. Dans pareil contexte, où plusieurs réactions doivent avoir lieu sur une molécule unique, il est impératif d'identifier des réactions à très haut rendement, car une réaction offrant, en guise d'exemple, un rendement ordinairement excellent de 90 % résultera en la formation de seulement 66 % d'un produit sur lequel quatre réactions auront eu lieu. La purification de telles mixtures est certainement ardue et, considérant la réactivité des nitrosoarènes, impraticable. En considérant les quatre voies générales de synthèse des nitrosoarènes, quatre précurseurs du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane ont été identifiés : le tétraphénylméthane (**4.1**),²¹⁷ le tétraacide boronique **1.9**,²¹⁸ le tétrakis(4-aminophényl)méthane (**1.11**)²¹⁹ et la tétrahydroxylamine **4.2** (**Schéma 4.2**). Mis à part la tétrahydroxylamine **4.2**, une molécule dépourvue de précédents dans la littérature, la synthèse de ces précurseurs peut être accomplie en quelques étapes à partir du triphénylméthanol (**4.3**) en suivant des protocoles déjà établis (**Schéma 4.3**).²¹⁷⁻²²¹

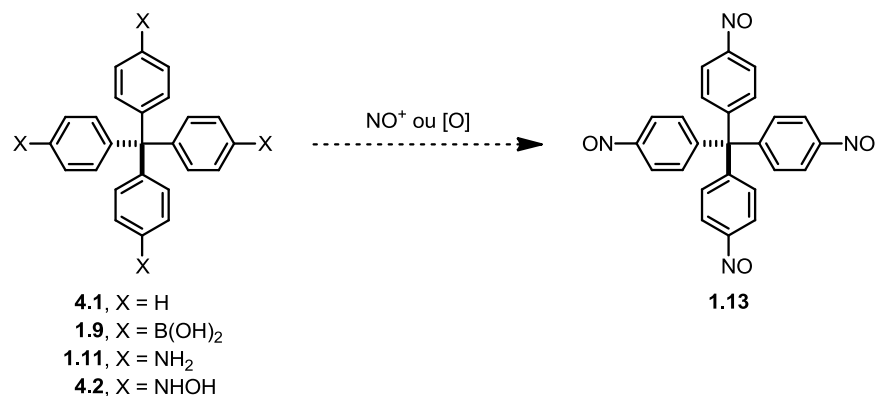


Schéma 4.2. Voies synthétiques considérées pour effectuer la synthèse du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane.

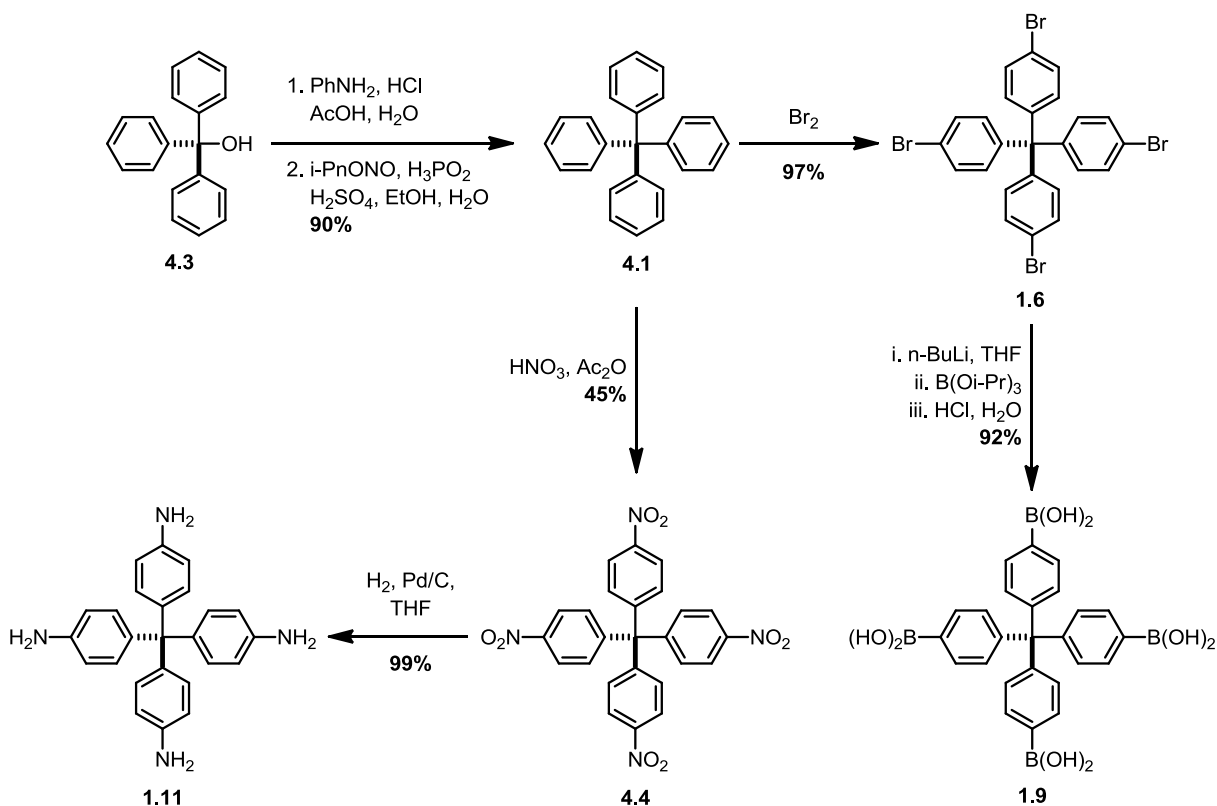


Schéma 4.3. Synthèse de précurseurs potentiels du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane.²¹⁷⁻²²¹

Puisque le tétraphénylméthane est certainement le précurseur le plus simple du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane, sa nitrosation directe a d'abord été tentée. Rapidement, cette voie a dû être rejetée car, indépendamment des agents de nitrosation employés, les nombreux sous-produits générés au cours de ces réactions empêchaient d'isoler un produit pur. Le tétraacide boronique **1.9** a aussi été assujéti aux conditions de nitrosation sans toutefois mener à une amélioration significative de la pureté du produit visé. Forcés d'abandonner les substitutions électrophiles, nous nous sommes alors rabattus sur les méthodes oxydatives. Ainsi, le tétrakis(4-aminophényl)méthane a été soumis à quelques conditions d'oxydation des anilines en nitrosoarènes. Cette fois encore, ces méthodes n'ont pas permis d'isoler le tétrakis(4-nitrosophényl)méthane car, dans toutes les procédures explorées, la lenteur de ces réactions conduisait à la formation significative de composés azo et d'azoxydes.

À ce point, l'oxydation de la tétrahydroxylamine **4.2** était l'unique option restante. Ce composé n'étant pas connu, des modèles plus simples ont d'abord été étudiés. Parmi les nombreux réactifs disponibles pour effectuer l'oxydation des hydroxylamines en composés nitroso, le réactif de Fétizon²¹⁶ nous est apparu attrayant.²¹⁵ En effet, l'oxydation de la *N*-phénylhydroxylamine en présence de ce réactif a lieu très rapidement à température ambiante et produit quantitativement le nitrosobenzène, tel qu'évalué par spectroscopie RMN (**Schéma 4.4**). Par ailleurs, l'argent métallique – le seul sous-produit de cette réaction – et l'excès de réactif sont facilement éliminés du produit désiré par une simple filtration. Désormais convaincu que l'oxydation des hydroxylamines par le réactif de Fétizon était la méthode idéale pour la préparation des composés polynitrosoaryles, nous nous sommes tournés vers la préparation de la tétrahydroxylamine **4.2**.

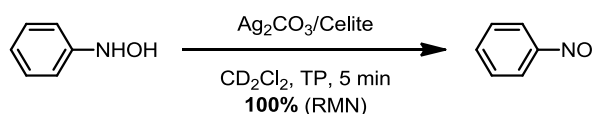


Schéma 4.4. Oxydation de la *N*-phénylhydroxylamine en nitrosobenzène par le réactif de Fétizon.

4.4 Évaluation des méthodes de synthèse des *N*-arylhydroxylamines

Les méthodologies de synthèse des *N*-arylhydroxylamines sont très limitées et ce, bien qu'elles soient des intermédiaires importants en synthèse.²²² L'instabilité notoire des *N*-arylhydroxylamines est une cause importante de cette pauvreté synthétique. En effet, ces dernières se dégradent à température ambiante et peuvent même causer des explosions lorsque chauffées.²²³ La dégradation des *N*-arylhydroxylamines est accélérée à la fois en milieu acide – où le réarrangement de Bamberger a lieu²²⁴ – et en milieu basique – où elles subissent une dismutation en anilines et en azoxydes²²⁵ (**Schéma 4.5**). Par conséquent, la préparation des *N*-arylhydroxylamines est laborieuse, particulièrement lorsqu'elle implique des étapes de purification.²²⁶ Aussi sont-elles rarement isolées et sont-elles plutôt engagées promptement dans des réactions subséquentes.²²⁷

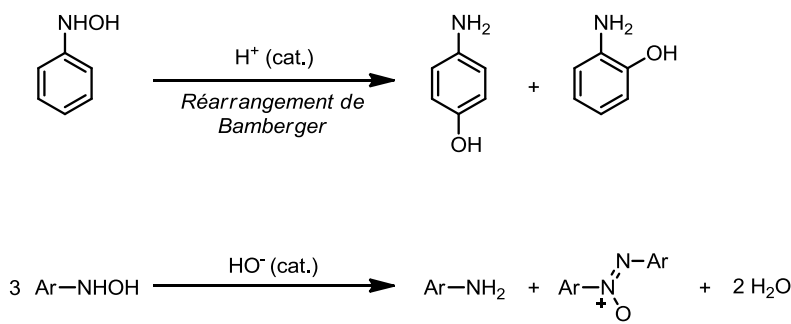


Schéma 4.5. Dégradation des *N*-arylhydroxylamines en milieux acides ou basiques.

4.4.1 Réduction des nitroarènes

En pratique, la préparation des *N*-arylhydroxylamines s'effectue presque toujours par la réduction partielle des nitroarènes et, plus souvent qu'autrement, cette réduction est accomplie soit par dissolution de zinc en présence d'un acide faible,^{227,228} soit par hydrogénation par transfert catalytique.²²⁹ Bien que les conditions de réduction partielle des nitroarènes soient nombreuses, au cours de nos expériences, aucune ne s'est avérée satisfaisante pour effectuer la réduction du tétrakis(4-nitrophényl)méthane (**4.4**) en tétrahydroxylamine **4.2**. En effet, toutes

conduisaient invariablement à un mélange de la tétrahydroxylamine **4.2** désirée, du nitroarène **4.5** et/ou de l'amine **4.6** (**Schéma 4.6**). Malheureusement, ces trois composés sont instables et se dégradent significativement en quelques heures. De plus, ils partagent une structure similaire, ce qui, ultimement, empêcha la séparation du produit pur de ces mixtures. La faible solubilité du tétrakis(4-nitrophényl)méthane (**4.4**) dans les solvants organiques et la fiabilité souvent modérée de ces réductions partielles²³⁰ sont deux causes probables des difficultés que nous avons alors encourues.

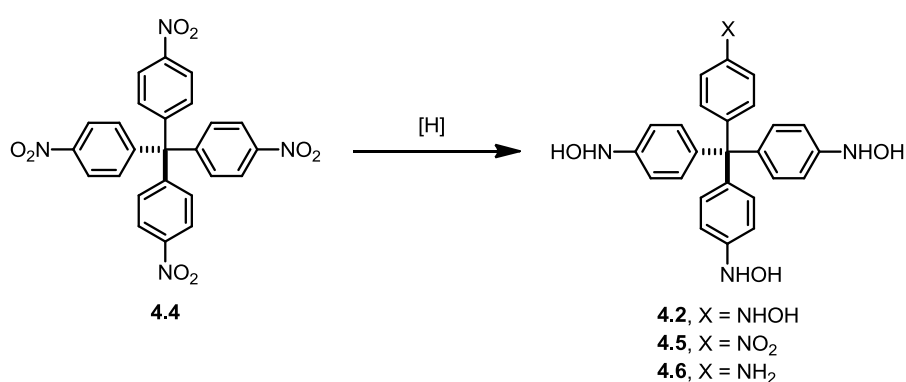


Schéma 4.6. Tentatives de réduction partielle du tétrakis(4-nitrophényl)méthane en tétrahydroxylamine **4.2**.

4.4.2 Couplage catalytique

À ce point, les perspectives de succès semblaient réduites. Nous nous sommes alors intéressés à des méthodologies récentes, basées sur des couplages catalysés par des métaux de transition.^{231,232} Spécifiquement, la méthodologie rapportée en 2009 par Tomkinson et ses collègues,²³¹ dans laquelle des dérivés protégés du *N*-hydroxycarbamate sont couplés à des halogénoarènes par catalyse au palladium en présence du ligand BippyPhos,²³³ semblait séduisante (**Schéma 4.7**). Celle-ci produit efficacement des *N*-arylhydroxylamines doublement protégées dont la purification est facile. Toutefois, il est important de noter qu'aucun exemple de déprotection complète de ces composés pour fournir des *N*-arylhydroxylamines n'a été rapporté.

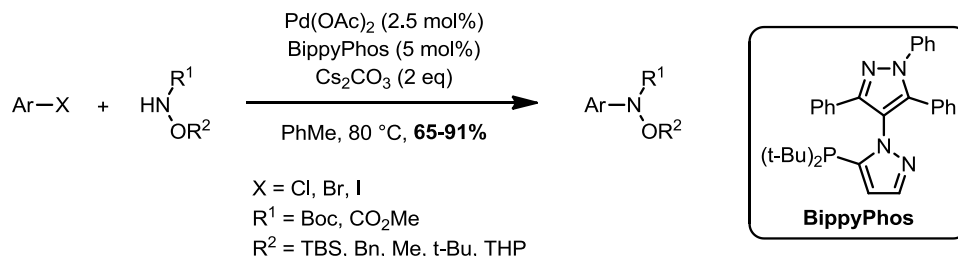


Schéma 4.7. Résumé de la réaction développée par Tomkinson et ses collègues dans laquelle des d'hydroxylamines doublement protégées sont couplées avec des halogénoarènes.²³¹

En employant des conditions similaires à celles identifiées par Tomkinson, nous avons préparé la tétrahydroxylamine protégée **4.7** à partir du tétrakis(4-bromophenyl)méthane dans un rendement de 52% (**Schéma 4.8**). La déprotection des groupes protecteurs TBS par le fluorure de tétrabutylammonium n'a alors posé aucun problème; par contre, le clivage des groupes *tert*-butyloxycarbonyles (Boc) entraînait systématiquement la dégradation du produit. Cette dégradation était sans doute induite par le réarrangement de Bamberger puisque des conditions acides sont requises pour effectuer ce clivage.²³⁴

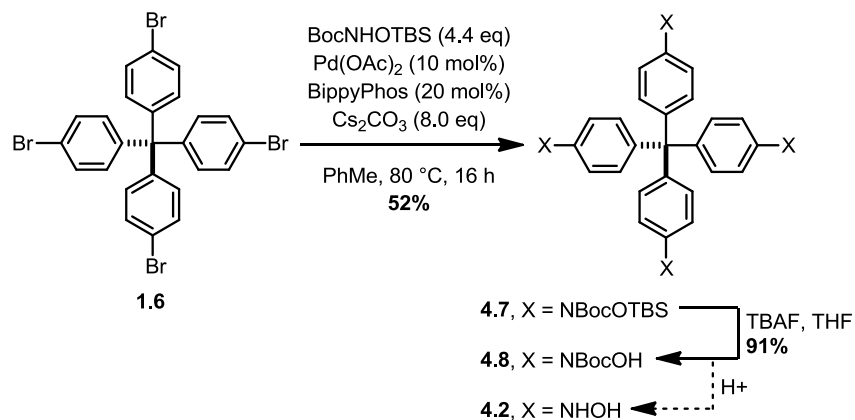


Schéma 4.8. Synthèse d'une tétrahydroxylamine protégée et sa déprotection.

4.5 Développement d'une synthèse des *N*-arylhydroxylamines

Le groupe Boc étant la source de nos problèmes, nous avons alors considéré d'employer le groupe protecteur 2-triméthylsilyléthoxycarbonyl (Teoc)²³⁵ à sa place. Celui-ci à l'avantage d'être clivé simultanément aux groupes TBS en présence de fluorure, ce qui permet d'économiser une étape de synthèse. De surcroît, lors de sa déprotection, un carbamate intermédiaire est formé et celui-ci demeure stable jusqu'au parachèvement aqueux, limitant ainsi la décomposition de la tétrahydroxylamine durant l'étape de déprotection (**Schéma 4.9**).

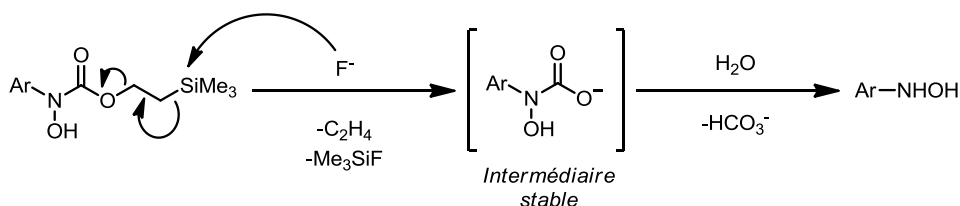


Schéma 4.9. Mécanisme de la déprotection du groupement protecteur Teoc par l'anion fluorure.

Afin de confirmer le potentiel de ce groupe protecteur dans la synthèse des poly(*N*-arylhydroxylamines), l'hydroxycarbamate protégé **4.9** (TeocNHOTBS) – nécessaire au couplage – a d'abord été préparé en deux étapes à partir du 2-triméthylsilyléthanol en se basant, en partie, sur un protocole développé par Sharpless et ses collègues pour la préparation du 2-(triméthylsilyl)éthylcarbamate.²³⁶ Cette procédure très robuste a été réalisée de façon reproductible sur une échelle allant jusqu'à 50 g (**Schéma 4.10**).

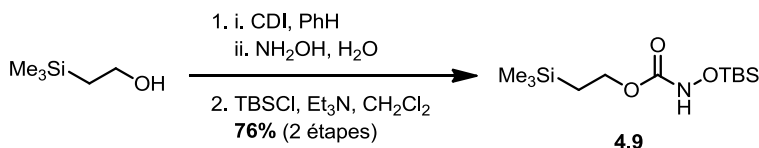
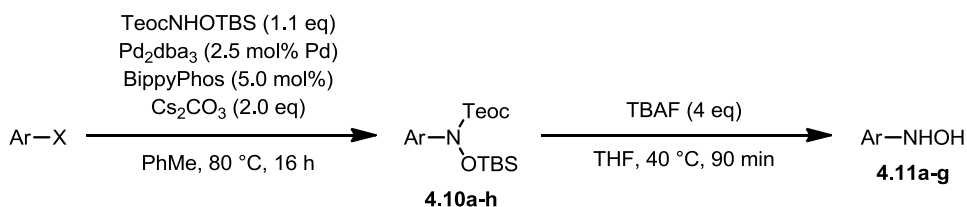


Schéma 4.10. Synthèse du TeocNHOTBS.

Ensuite, les conditions de couplage ont été optimisées pour la réaction entre le bromobenzène et le TeocNHOTBS et les conditions optimales ont été appliquées à une série d'halogénoarènes simples (**Tableau 4.1**).²³⁷ Les seules modifications importantes aux conditions décrites par Tomkinson et ses collègues ont été l'ajustement des proportions de réactifs et la substitution de l'acétate de palladium par le complexe tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0) (Pd₂dba₃).²³⁸ En effet, le rendement du couplage était significativement supérieur avec ce complexe.

Tableau 4.1: Couplage d'halogénoarènes avec TeocNHOTBS et déprotection subséquente conduisant aux *N*-arylhydroxylamines.



Entrée	Ar-X	Ar-N(Teoc)OTBS (Rendement / %)	Ar-NHOH (Rendement / %)
1	PhBr	4.10a (96)	4.11a (85)
2	PhI	4.10a (81)	4.11a (85)
3	4-MeC ₆ H ₄ Br	4.10b (95)	4.11b (83)
4	4-ClC ₆ H ₄ Br	4.10c (84)	4.11c (88)
5	3-CNC ₆ H ₄ Br	4.10d (90)	4.11d (92)
6	4-CO ₂ EtC ₆ H ₄ Br	4.10e (96)	4.11e (95)
7	4-NO ₂ C ₆ H ₄ I	4.10f (79)	4.11f (79)
8	3,5-Me ₂ C ₆ H ₃ I	4.10g (73)	4.11g (42)
9	2-MeC ₆ H ₄ I	4.10h (<5)	-

Dans presque tous les cas étudiés, les hydroxylamines doublement protégées **4.10** sont produites très efficacement à partir de bromoarènes ou d'iodoarènes. On constate, dans l'étendue de cette réaction, que les bromoarènes donnent systématiquement des rendements supérieurs aux iodoarènes. De plus, le couplage est très sensible à l'encombrement stérique : les substrats encombrés ne donnent que des traces de produit (entrée 9). Ce résultat est demeuré inchangé même en conduisant la réaction à une température plus élevée. Les hydroxylamines doublement protégées **4.10** sont rapidement converties en *N*-arylhydroxylamines **4.11** en présence du fluorure de tétrabutylammonium dans des

rendements généralement très bons. La présence de groupements électrodonneurs sur le cycle aromatique semble toutefois affecter négativement le rendement à l'étape de la déprotection (entrée 8). D'ailleurs, aucun exemple comprenant des groupements fortement électrodonneurs n'a été étudié car les *N*-arylhydroxylamines de ce type sont particulièrement instables.²³⁹

L'efficacité de la méthodologie développée pour la synthèse des *N*-arylhydroxylamines simples nous a donné confiance que celle-ci pourrait être utilisée pour préparer notre cible initiale : la tétrahydroxylamine **4.2**. Ainsi, le couplage du tétrakis(4-bromophenyl)méthane avec le TeocNHOTBS a donné un rendement de 62% du dérivé protégé **4.12**, qui a ensuite été converti en la tétrahydroxylamine **4.2** dans un rendement de 71% (**Schéma 4.11**). Ces rendements sont excellents lorsqu'on considère que le rendement du couplage correspond à un rendement de 89% par couplage individuel alors que celui de la déprotection implique un rendement de 96% pour chaque groupe protecteur clivé. La synthèse de la tétrahydroxylamine **4.2** démontre que notre méthodologie peut être employée afin de produire efficacement des *N*-arylhydroxylamines complexes par une voie qui offre deux avantages principaux : d'abord, elle fait intervenir des intermédiaires doublement protégées stables qui peuvent être purifiés facilement; ensuite, elle permet l'élimination des groupes protecteurs dans des conditions douces qui ne provoquent pas une dégradation extensive du produit final. Fort de ce succès, nous avons alors entrepris de préparer le tétrakis(4-nitrosophényl)méthane.

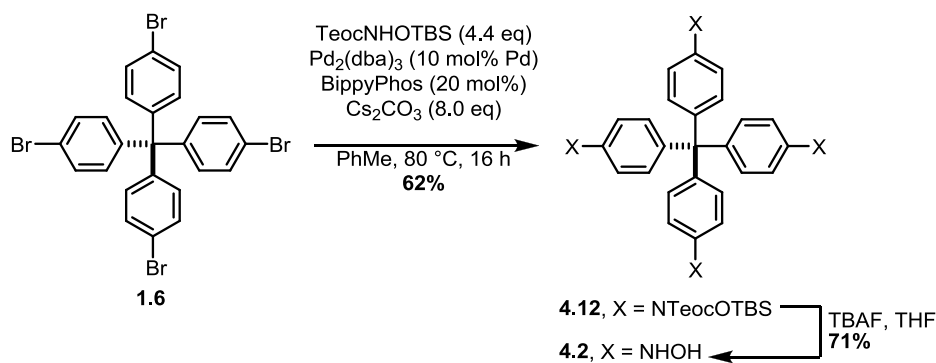


Schéma 4.11. Synthèse de la tétrahydroxylamine **4.2**.

4.6 Synthèse du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane

La tétrahydroxylamine **4.2** est remarquablement instable et, afin de limiter sa dégradation, elle doit être oxydée rapidement, c'est-à-dire moins d'une heure après sa purification. Heureusement, l'oxydation de la tétrahydroxylamine **4.2** par le réactif de Fétizon a lieu très rapidement à température ambiante dans un mélange de benzène et de méthanol. Une fois filtrée, la suspension noire initialement générée fournit une solution de couleur verte caractéristique des nitrosoarènes. L'évaporation de cette solution sous pression réduite génère un solide vert-jaune composé de groupes nitroso monomériques et d'azodioxydes de configuration *trans*, tel que déterminé par spectroscopie IR. Malheureusement, ce solide ne se dissocie pas facilement en présence de solvants, même à haute température. Ainsi, afin de confirmer la formation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane, l'oxydation a été conduite dans un mélange de benzène deutéré et de méthanol deutéré (**Schéma 4.12**). Il a alors été possible d'observer le tétrakis(4-nitrosophényl)méthane par spectroscopie RMN. Compte tenu des difficultés pratiques qu'impose la polymérisation spontanée de ce composé, l'étude de la formation des réseaux covalents a donc dû être effectuée directement des solutions d'oxydation et sera présentée au chapitre suivant.

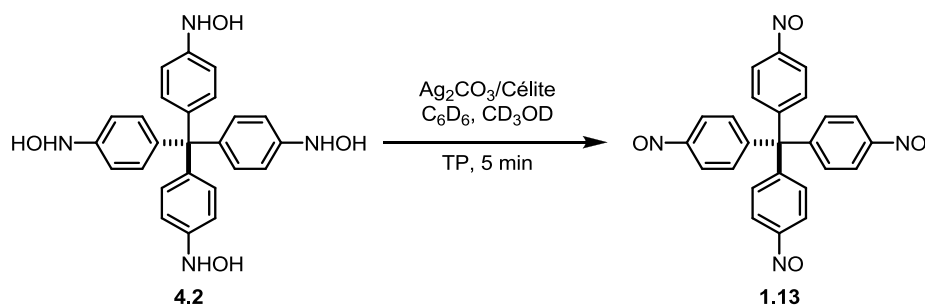


Schéma 4.12. Synthèse du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane.

4.7 Synthèse des précurseurs à la réaction de couplage

4.7.1 Précurseurs aux monomères tétraédriques

Afin d'employer la méthodologie de synthèse que nous avons développée pour synthétiser les monomères présentés au chapitre 3, les bromoarènes correspondants sont requis. Le tétrakis(4-bromophényl)silane (**4.13**),²⁴⁰ le tétrakis(4-bromophényl)germane (**4.14**)²⁴¹ et le tétrakis(4-bromophényl)stannane (**4.15**)²⁴² sont beaucoup plus simples à préparer que le tétrakis(4-bromophényl)méthane. En effet, ils s'obtiennent en une étape par l'action du (4-bromophényl)lithium sur les tétrachlorures de silicium, de germanium et d'étain, respectivement (**Schéma 4.13**). Le cas du 1,3,5,7-tétrakis(4-bromophényl)adamantane (**4.16**) est plus intéressant : ce dernier est obtenu par la bromation du 1,3,5,7-tétraphényladamantane (**4.17**),²⁴³ lui-même provenant du 1-bromoadamantane (**4.18**) via une alkylation de Friedel-Crafts.²⁴⁴

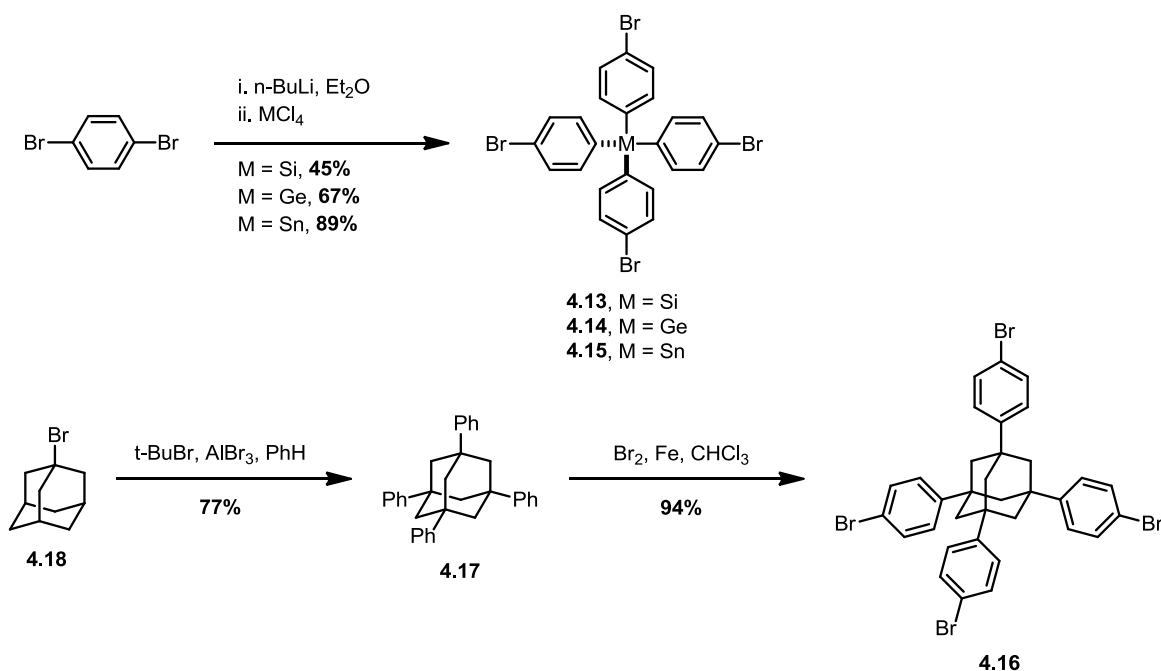


Schéma 4.13. Synthèses du tétrakis(4-bromophényl)silane,²⁴⁰ du tétrakis(4-bromophényl)germane,²⁴¹ du tétrakis(4-bromophényl)stannane²⁴² et du 1,3,5,7-tétrakis(4-bromophényl)adamantane.^{243,244}

Des précurseurs aux deux monomères ayant des groupes d'espacements biphényles ciblés, seul le tétraarylsilane **4.19** est connu. Il est facilement synthétisé par la réaction entre le réactif de Grignard dérivé du 4,4'-dibromobiphényle (**4.20**) et le tétrachlorure de silicium (**Schéma 4.14**).²⁴⁵ Afin de préparer le tétrabromure **4.21**, nous avons d'abord eu recours à un couplage de Suzuki entre le tétrakis(4-bromophényl)méthane et l'acide (4-(triméthylsilyl)phényl)boronique. Un excellent rendement du produit désiré a alors pu être atteint par bromodésilylation du tétrasilane intermédiaire **4.22**.

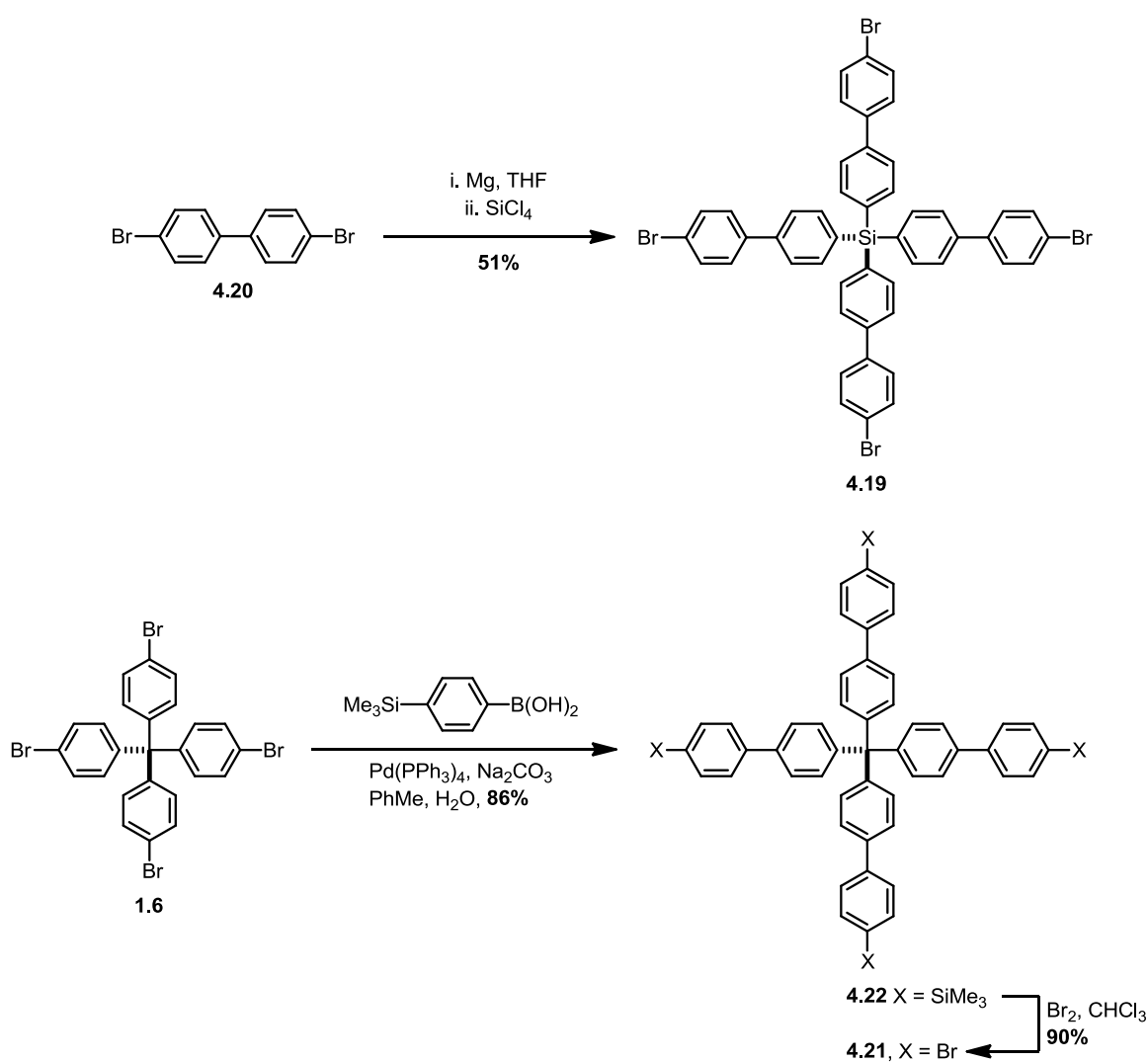


Schéma 4.14. Synthèses des tétrabromures **4.19**²⁴⁵ et **4.21**.

4.7.2 Précurseurs aux monomères trigonaux plans

Les synthèses des précurseurs des monomères trigonaux plans sont très courtes. En effet, en suivant un protocole établi, le 1,3,5-tris(4-bromophényl)benzène (**4.23**) s'obtient en une étape par la cyclotrimérisation de la 4-bromoacétophénone (**4.24**) en présence d'acide *p*-toluènesulfonique (**Schéma 4.15**).²⁴⁶ Son proche dérivé, le 2,4,6-triméthyl-1,3,5-tris(4-bromophényl)benzène (**4.25**), a, dans un premier temps, nécessité un couplage de Suzuki entre le 2,4,6-tribromomésitylène (**3.16**) et un excès d'acide benzèneboronique pour conduire à l'intermédiaire **4.26**. Dans un deuxième temps, ce dernier a été engagé dans une réaction de bromation, avec le brome en l'absence de solvant, pour conduire au précurseur désiré.

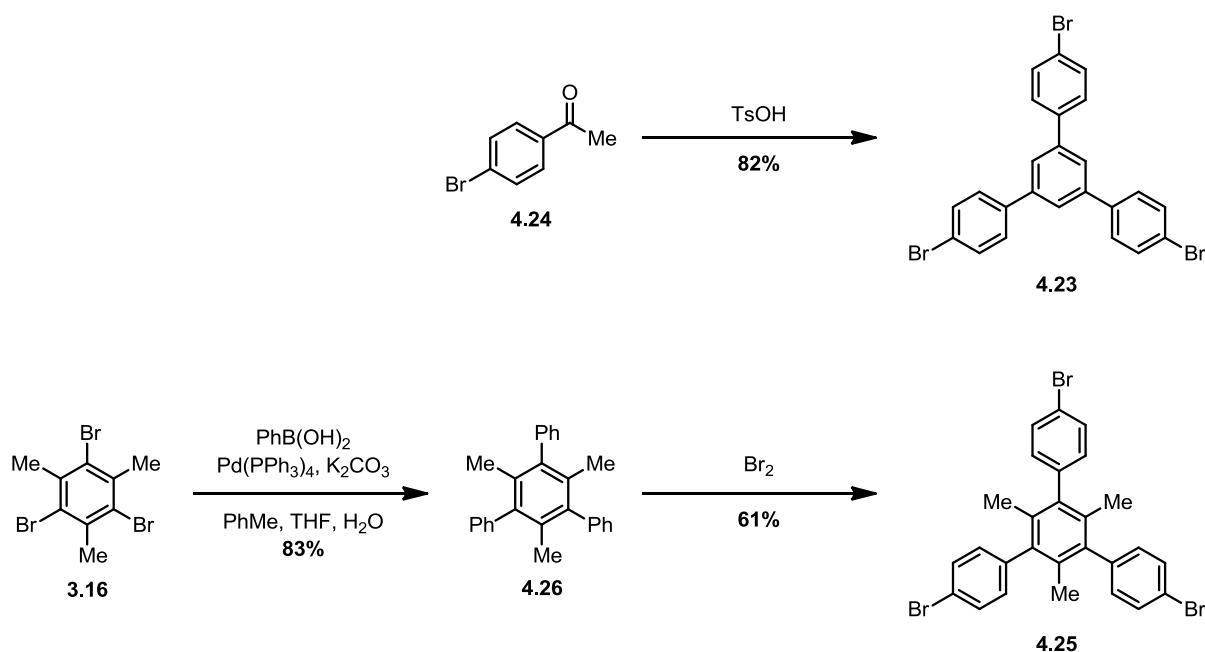


Schéma 4.15. Synthèses du 1,3,5-tris(4-bromophényl)benzène²⁴⁶ et du 2,4,6-triméthyl-1,3,5-tris(4-bromophényl)benzène.

4.7.3 Précurseurs aux monomères rectangulaires plans

Le tétrakis(4-bromophényl)éthylène (**4.27**) a été produit en traitant le tétraphényléthylène (**4.28**) avec des vapeurs de brome selon une procédure établie (Schéma 4.16).²⁴⁷ Le 3,6-diméthyl-1,2,4,5-tétrakis(4-bromophényl)benzène (**4.29**) a quant à lui été synthétisé en deux étapes à partir du dimère de la 2,5-diméthyl-3,4-diphénylcyclopenta-2,4-diénone (**4.30**), disponible commercialement.¹⁹⁴ Lorsque chauffé à environ 240 °C dans l'éther de diphenyle en présence de diphenylacétylène, ce composé se dissocie et une réaction de Diels-Alder a lieu pour former l'intermédiaire **4.31** qui décompose spontanément pour générer le tétraphénylbenzène **4.32**. Une fois encore, une réaction de bromation avec le brome en l'absence de solvant a produit le précurseur désiré.

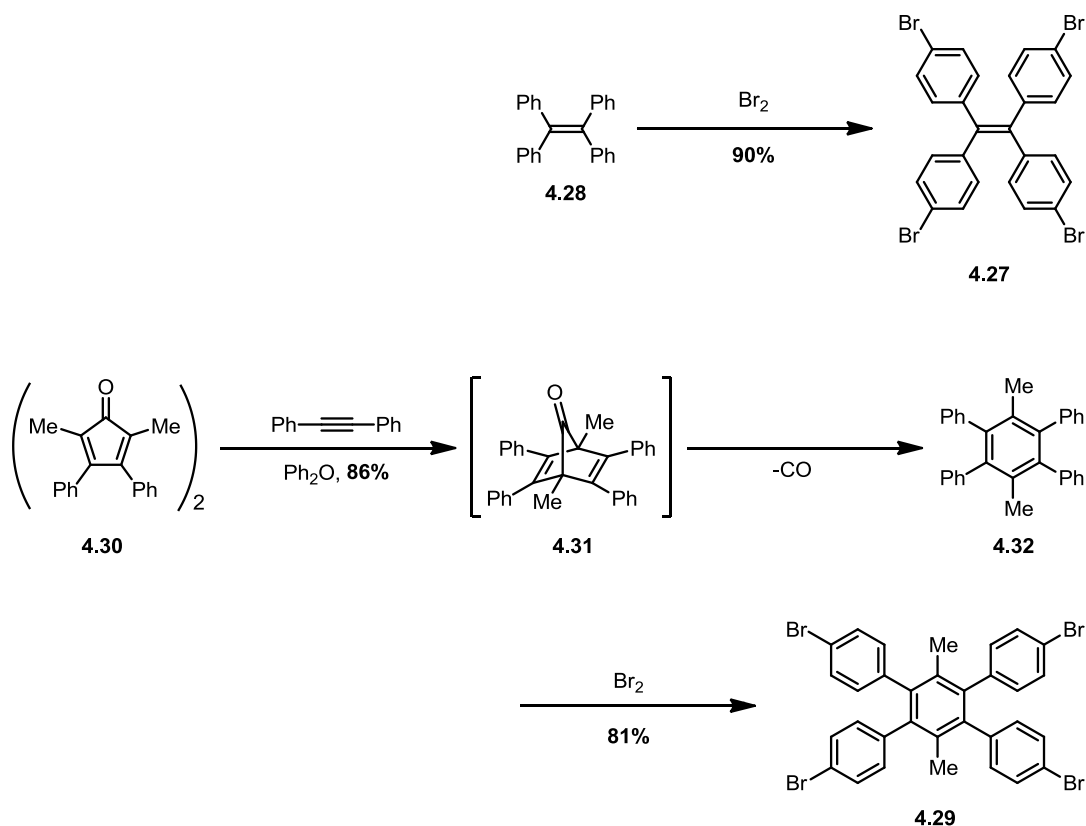


Schéma 4.16. Synthèses du tétrakis(4-bromophényl)éthylène²⁴⁷ et du 3,6-diméthyl-1,2,4,5-tétrakis(4-bromophényl)benzène.¹⁹⁴

4.7.4 Précurseurs aux monomères d'autres géométries

L'hexakis(4-bromophényl)benzène (**4.33**) s'obtient selon la même stratégie que le tétrabromure **4.29**, c'est-à-dire par une réaction de Diels-Alder entre la cyclopentadiénone **4.34** et le diphenylacétylène, suivi d'une bromation de l'hexaphénylbenzène (**4.35**) intermédiaire (Schéma 4.17).²⁴⁸

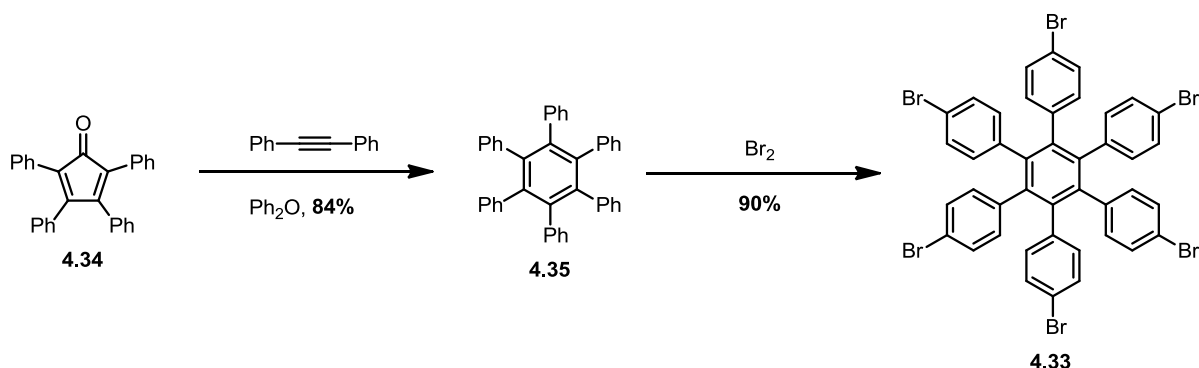


Schéma 4.17. Synthèse de l'hexakis(4-bromophényl)benzène.²⁴⁸

La synthèse du tétrakis(4-bromophényl)bismésityle (**4.36**) est considérablement plus longue que celles présentées ci-haut. Toutefois, il a suffi ici de suivre des procédures précédemment rapportées afin d'obtenir ce composé (Schéma 4.18).²⁴⁹ Elles consistent en la dimérisation oxydative du mésitylène en présence de chlorure ferrique, de l'iodation du bismesityle (**4.37**) alors produit, d'un quadruple couplage de Suzuki de l'intermédiaire tétraiodé **4.38** et d'une bromation du tétraphénylbismésityle (**4.39**). Pour la synthèse du tétrakis(4-bromophényl)indénofluorène **4.40** – le dernier précurseur requis – nous avons, dans un premier temps, préparé le diester **4.41** selon des procédures établies²⁵⁰ puis, en engageant ce dernier dans une réaction avec un excès de (4-bromophényl)lithium, le diol **4.42** a été produit (Schéma 4.19). Dans un deuxième temps, la cyclisation du diol intermédiaire en milieu acide a donné le produit désiré dans un rendement de 94%.

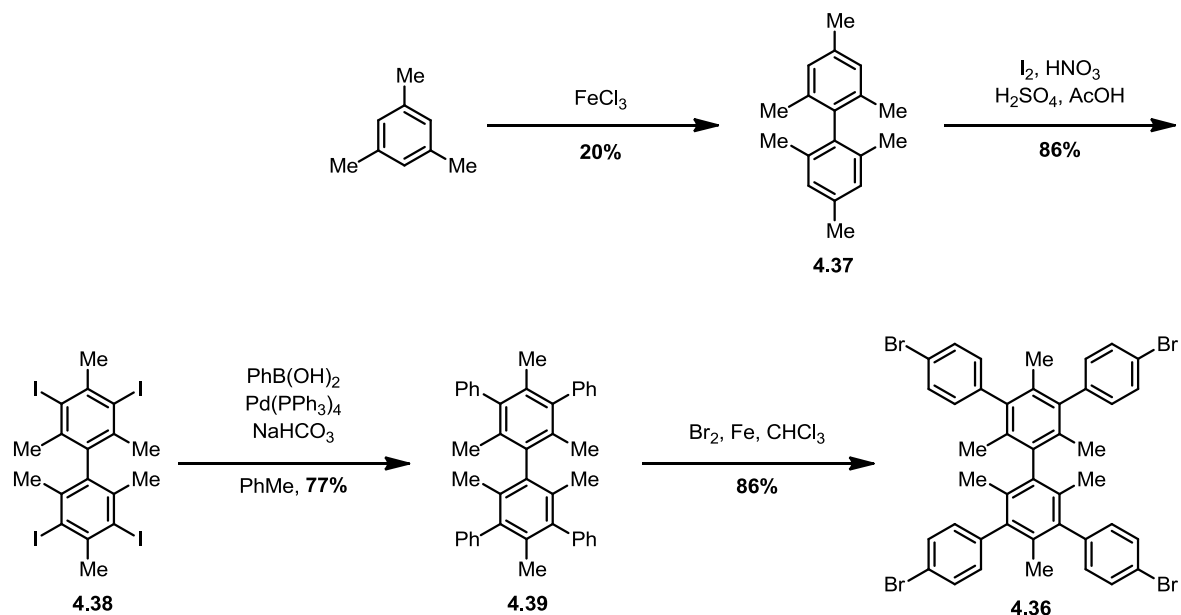


Schéma 4.18. Synthèse du tétrakis(4-bromophényl)bismésityle.²⁴⁹

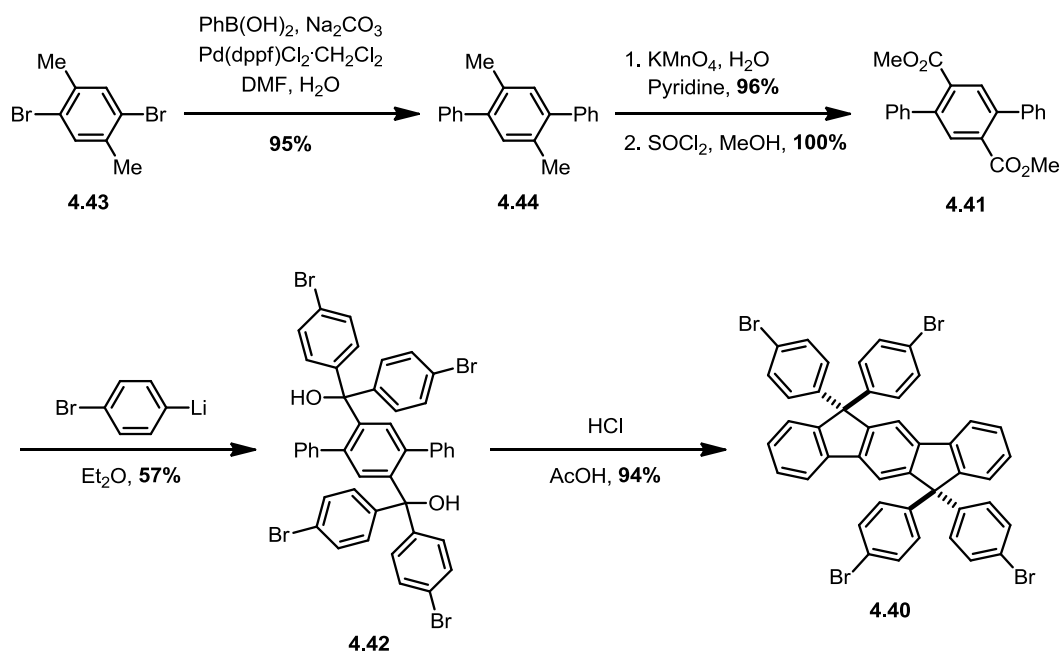


Schéma 4.19. Synthèse du tétrakis(4-bromophényl)indénofluorène basée en partie sur des procédures établies de synthèse du diester **4.41**.²⁵⁰

4.8 Synthèse des monomères

Après avoir préparé les précurseurs ci-haut, nous avons alors entrepris la synthèse de leur poly(*N*-arylhydroxylamines) correspondantes. Le **Tableau 4.2** présente les résultats obtenus pour l'ensemble de ces composés. On y remarque que les rendements de couplage obtenus pour les poly(*N*-arylhydroxylamines) doublement protégées **4.45** sont conséquents avec un rendement moyen d'environ 85-90% par couplage individuel. Des variations plus importantes ont été observées des rendements de déprotection générant les poly(*N*-arylhydroxylamines) **4.46**. Cette variation est principalement une conséquence des protocoles de purification non optimisés et de la décomposition rapide des poly(*N*-arylhydroxylamines) **4.46** qui a lieu durant les étapes de purification. Il fut d'ailleurs impossible d'isoler les tétra(*N*-arylhydroxylamines) **4.46d** et **4.46j** pures puisque ces dernières se décomposent en quelques minutes. La dégradation rapide de la tétra(*N*-arylhydroxylamine) **4.46j** est sans doute due à la richesse électronique du système π dans ce composé, qui facilite l'occurrence du réarrangement de Bamberger, alors que celle de la tétra(*N*-arylhydroxylamine) **4.46d** est probablement induite par le bris de la liaison C–Sn lors de la purification par chromatographie sur gel de silice.²⁵¹

Les poly(*N*-arylhydroxylamines) **4.46** sont toutes instables et nous avons eu à les oxyder moins d'une heure après leur purification afin de limiter leur dégradation. Heureusement, elles sont complètement oxydées en moins de 5 minutes par le réactif de Fétizon à température ambiante et, tout comme c'était le cas du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane, les suspensions noires initialement obtenues lors des oxydations ont généralement fourni des solutions vertes une fois filtrées. À partir de celles-ci, nous avons pu étudier la polymérisation des monomères. Les conditions détaillées ainsi que les résultats obtenus lors de ces expériences seront présentés au chapitre suivant.

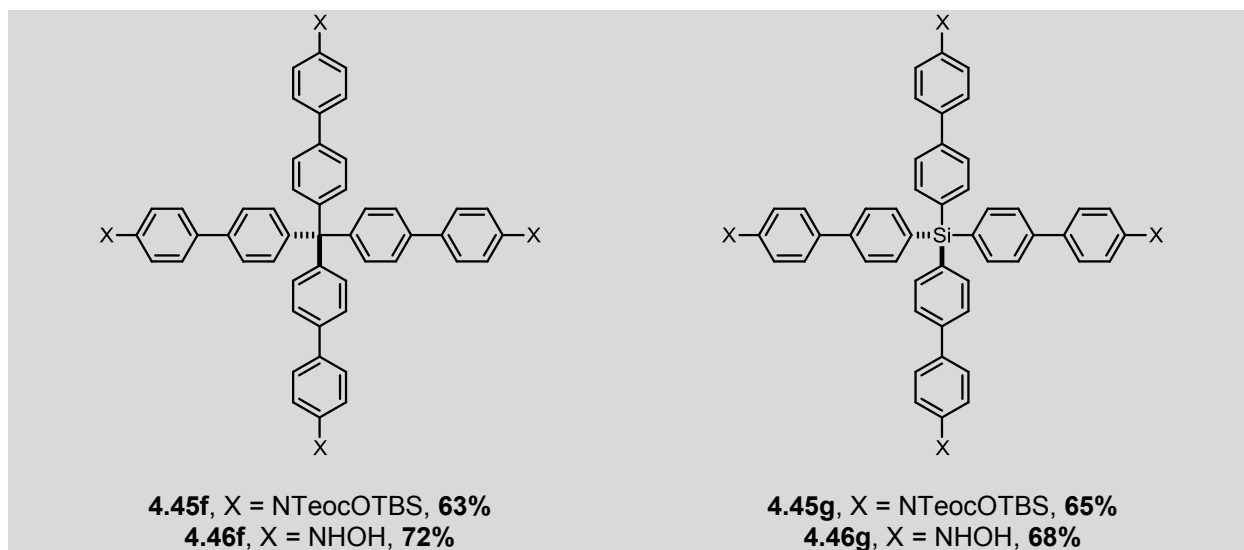
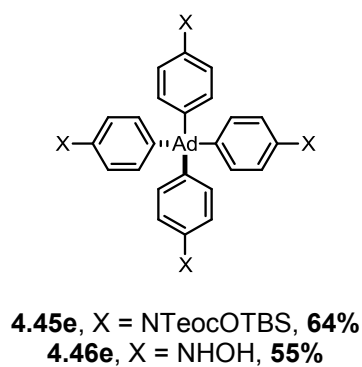
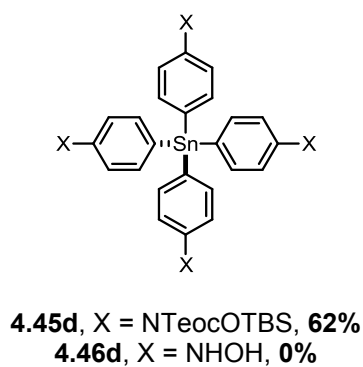
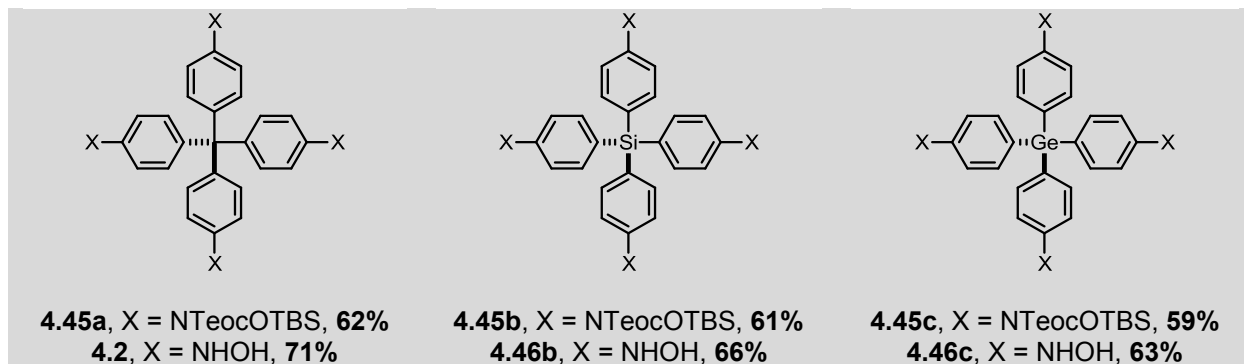
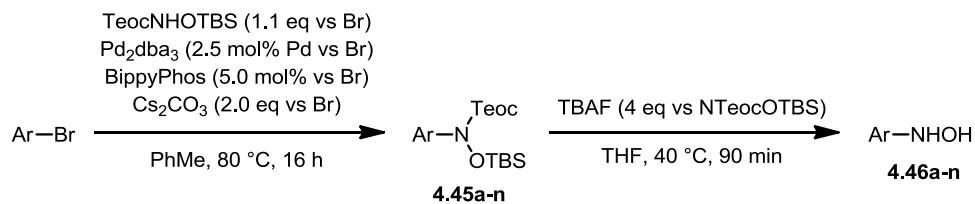
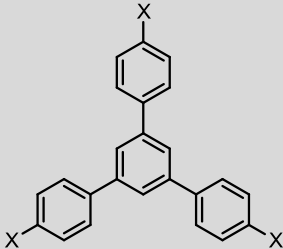
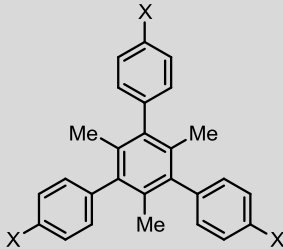
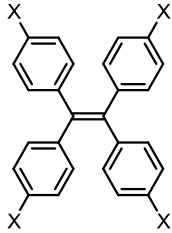
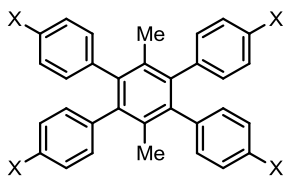
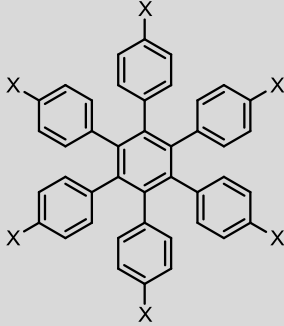
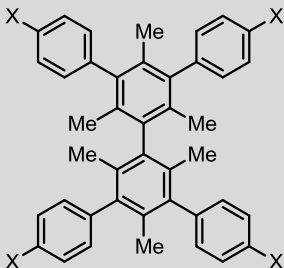
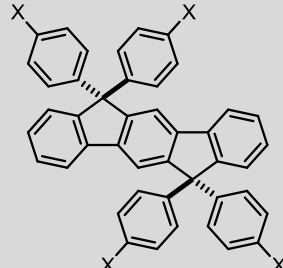
Tableau 4.2. Couplage des bromures d'aryles avec TeocNHOTBS et déprotection subséquente conduisant aux poly(*N*-arylhydroxylamines) **4.46**.

Tableau 4.2 (cont.). Couplage de poly(bromoaryles) avec TeocNHOTBS et déprotection subséquente conduisant aux poly(*N*-arylhydroxylamines) **4.46**.

		
4.45h , X = NTeocOTBS, 73% 4.46h , X = NHOH, 81%	4.45i , X = NTeocOTBS, 77% 4.46i , X = NHOH, 59%	
		
4.45j , X = NTeocOTBS, 73% 4.46j , X = NHOH, 0%	4.45k , X = NTeocOTBS, 66% 4.46k , X = NHOH, 60%	
		
4.45l , X = NTeocOTBS, 41% 4.46l , X = NHOH, 56%	4.45m , X = NTeocOTBS, 65% 4.46m , X = NHOH, 60%	4.45n , X = NTeocOTBS, 58% 4.46n , X = NHOH, 60%

4.9 Conclusion

Après une série de tentatives infructueuses pour effectuer la synthèse du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane selon les méthodes de synthèse classiques des nitrosoarènes, une séquence couplage-déprotection-oxydation a éventuellement été mise au point. Grâce à elle, la synthèse du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane a pu être réalisée. Ceci a établi sans équivoque que ladite séquence ouvrait la voie à la préparation d'une vaste gamme de composés polynitroso. À ce point, il a été nécessaire de synthétiser les précurseurs des monomères visés, dont plusieurs n'étaient pas connus dans la littérature. Une fois cette étape franchie, nous avons pu appliquer la méthodologie de synthèse développée dans ce chapitre pour obtenir des poly(*N*-arylhydroxylamines). Celles-ci seront finalement oxydées pour produire les monomères désirés et leur polymérisation sera couverte au chapitre suivant.

One and a half years of new substances prepared like baker's bread rolls... and in addition, lots of negative results just where I was looking for significant results [...]. One learns to be modest.
– Fritz Haberⁱ

Chapitre 5

Polymérisation des monomères et propriétés des réseaux covalents

5.1 Introduction

La synthèse des monomères ayant été réalisée avec succès, l'étape suivante consistait à convertir ces monomères en réseaux covalents. Pour les raisons exposées au chapitre précédent, l'association spontanée des composés polynitroso impose des limitations pratiques aux expériences de polymérisation. Aussi la polymérisation des composés polynitroso a-t-elle dû être étudiée directement à partir des solutions d'oxydation des poly(*N*-arylhydroxylamines) et, puisque ces dernières sont instables, elles ont dû être fraîchement préparées avant chaque série d'expériences. C'est dans ce cadre contraignant que la synthèse des réseaux covalents a été conduite. Dans ce chapitre, les conditions propices à la polymérisation des monomères ainsi que la structure et les propriétés des réseaux covalents ainsi générés seront décrits en détails. Des hypothèses seront avancées afin d'expliquer les différents comportements observés pour chaque monomère. Enfin, la synthèse de nouveaux composés di- et trinitroso sera décrite afin de corroborer la validité de certaines de ces hypothèses.

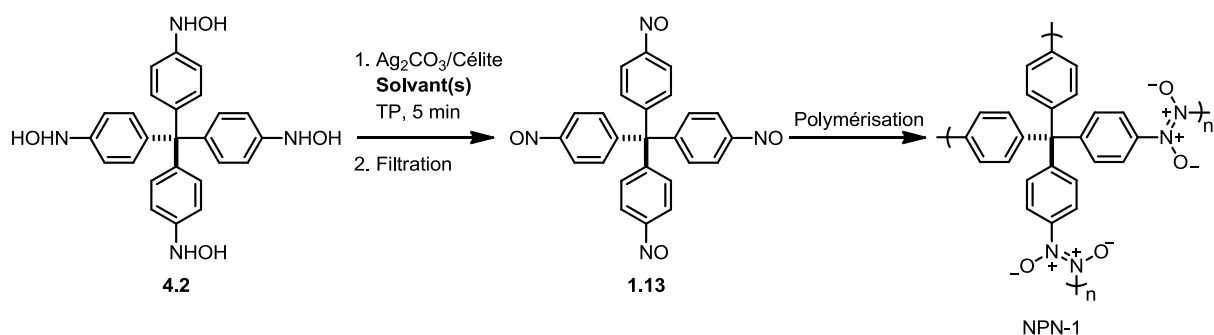
ⁱ « Un an et demi de nouvelles substances préparées comme de petits pains boulangers... et de surcroît, beaucoup de résultats négatifs juste où je cherchais des résultats significatifs [...]. On apprend à être modeste. » *Lettre à Max Walburg*, 13 février 1890.

5.2 Polymérisation des monomères tétraédriques

5.2.1 Tétrakis(4-nitrosophényl)méthane

Afin d'identifier les éléments propices à la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane (**1.13**) en réseau covalent nommé NPN-1 (de l'anglais « Nitroso Polymer Network »), un criblage exhaustif des conditions expérimentales fut nécessaire. En effet, plus d'une centaine de procédures différentes ont ici été explorées, principalement en variant la nature du solvant de cristallisation et la concentration des solutions de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane. Des expériences à basse température (jusqu'à -40 °C) ont aussi été réalisées, mais celles-ci résultaient systématiquement en la formation de phases amorphes. Le **Tableau 5.1** décrit les résultats d'une fraction pertinente de ces expériences.

Tableau 5.1. Résultats partiels de l'étude de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane des solutions obtenues par l'oxydation de la tétrahydroxylamine **4.2**.



Entrée	Solvant(s)	[C] (mM)	T (jours)	Résultat (rendement)
1	Hexanes, PhH, PhMe, Mésitylène, PhCl, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , Et_2O , Dioxane, EtOAc, MeCN	<0.5	7	Aucun assemblage
2	THF	1-25	7-60	Aucun assemblage, dégradation
3	MeOH, EtOH	1-3	-	Précipitation rapide de 1.13
4	PhH:MeOH (4:1-1:2)	1-10	1-2	Cristaux jaunes + cristaux verts
5	Mésitylène:MeOH (4:1-1:2)	1-10	1-2	Cristaux jaunes + cristaux verts
6	PhH:MeOH (1:4)	5	2	Cristaux verts (1.13 , 43%)
7	PhH:EtOH (3:2)	5	2	Cristaux jaunes (NPN-1, 52%)
8	Mésitylène:EtOH (3:2)	5	2	Cristaux jaunes (NPN-1, 48%)
9	PhH:EtOH (4:1-2:1)	0.5	7	Poudre jaune
10	Mésitylène:EtOH (4:1-2:1)	0.5	7	Poudre jaune
11	PhH:MeOH:THF (1:1:2)	5-10	2	Aucun assemblage
12	Mésitylène:MeOH:THF (1:1:2)	5-10	2	Aucun assemblage

La tétrahydroxylamine **4.2** est peu soluble dans les solvants aprotiques. Par conséquent, seules des solutions très diluées de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane peuvent être obtenues dans ces solvants. Il en résulte qu'aucune phase solide ne se forme à partir de celles-ci, même après plusieurs jours (entrée 1). Le tétrahydrofurane fait exception à cette tendance mais, malgré la solubilité accrue de la tétrahydroxylamine **4.2** dans ce solvant, ici encore aucune phase solide ne se forme à partir de telles solutions (entrée 2). De plus, leur couleur verte initiale évolue, au fil des semaines, en solutions jaunes qui, une fois évaporées, montrent des signes évidents de dégradation. Lorsque l'oxydation est réalisée dans le méthanol ou l'éthanol, le tétrakis(4-nitrosophényl)méthane précipite rapidement et est séquestré dans la Célite provenant du réactif de Fétizon (entrée 3). C'est finalement en utilisant des mélanges de solvants protiques et aprotiques que des concentrations appréciables, de l'ordre de 2-10 mM, ont alors pu être atteintes. Ainsi, lorsque la polymérisation est effectuée dans des mélanges de benzène et de méthanol ou de mésitylène et de méthanol, on observe la formation concomitante de cristaux verts et de cristaux jaunes (entrées 4-5). En employant un mélange de benzène et de méthanol dans un rapport 1:4, il a d'ailleurs été possible d'isoler ces cristaux verts purs, dans un rendement de 43% (entrée 6). La couleur verte de ces cristaux indique qu'ils sont constitués de la forme monomérique du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane et ceci a pu être confirmé de façon inéquivoque par la résolution de la structure cristalline qui sera décrite en détails au chapitre 6. En remplaçant le méthanol par l'éthanol, seuls des cristaux jaunes prismatiques de NPN-1 se forment dans des rendements de 48-52% (entrées 7-8), sauf à très faible concentration où une poudre jaune précipite alors (entrées 9-10). Comme nous le verrons bientôt, des solvants sont inclus dans la structure de ces cristaux et, afin de distinguer ces deux solvates, ils seront nommés NPN-1(Mes) et NPN-1(PhH) selon le solvant aprotique dans le mélange duquel ils ont été cristallisés. Enfin, la présence de tétrahydrofurane inhibe dramatiquement la vitesse de cristallisation et de polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane (entrées 11-12). Cet effet du tétrahydrofurane sur la vitesse de polymérisation est commun à la polymérisation de tous les composés polynitroso que nous avons étudiés et nous reviendrons sur les causes probables de ce phénomène au cours du présent chapitre.

Les morphologies des cristaux obtenus lors de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane sont illustrées à la **Figure 5.1**. On y constate que les cristaux de NPN-1(Mes) et de NPN-1(PhH) ont tous deux une taille remarquablement uniforme. Bien qu'ils soient relativement petits, leurs dimensions sont supérieures à celles des réseaux organiques covalents connus, et ce par plusieurs ordres de grandeurs. Ainsi, il a été possible, par diffraction des rayons X, de résoudre la structure du NPN-1(Mes) et d'établir que la structure cristalline du NPN-1(PhH) y est, en définitive, identique (*vide infra*).

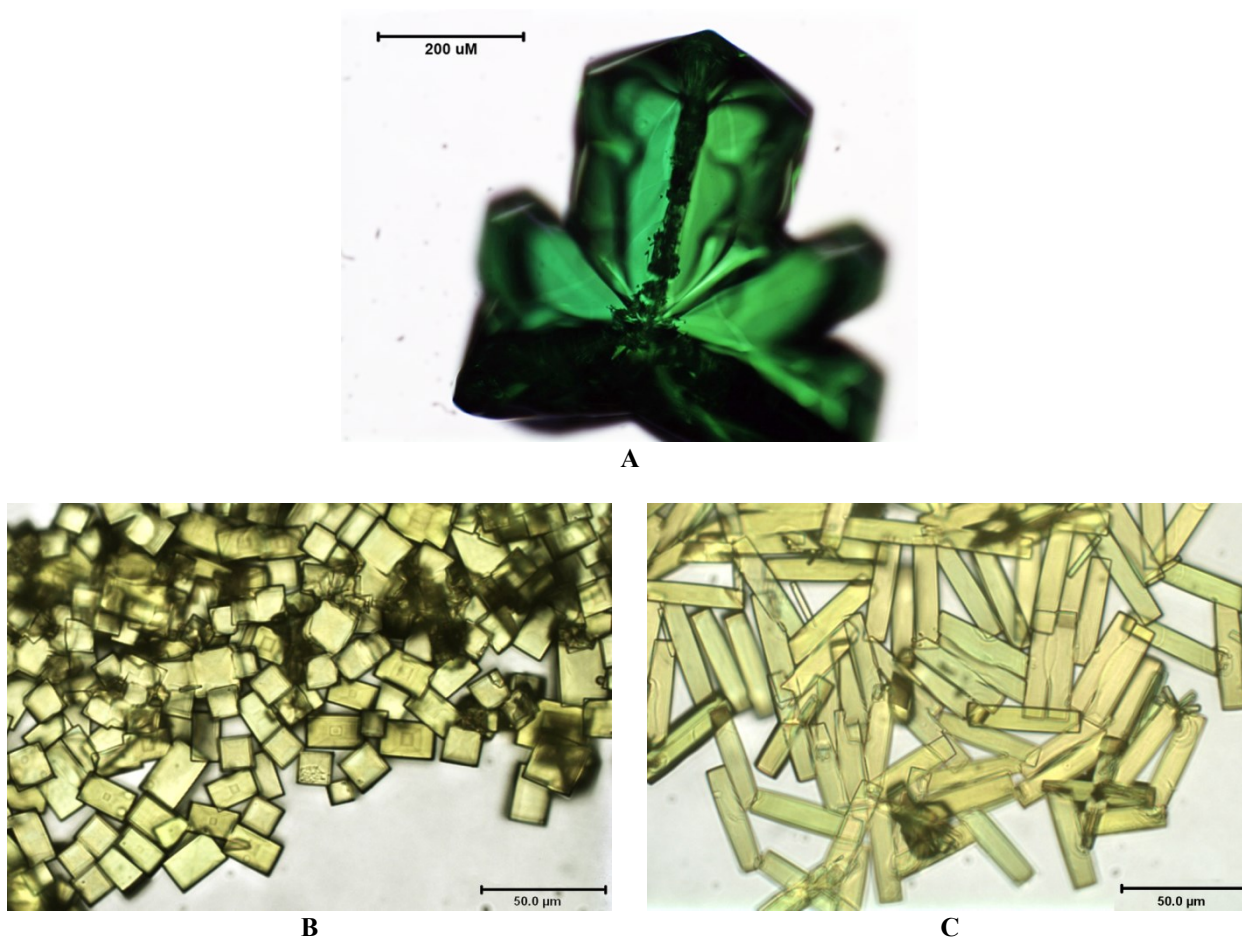
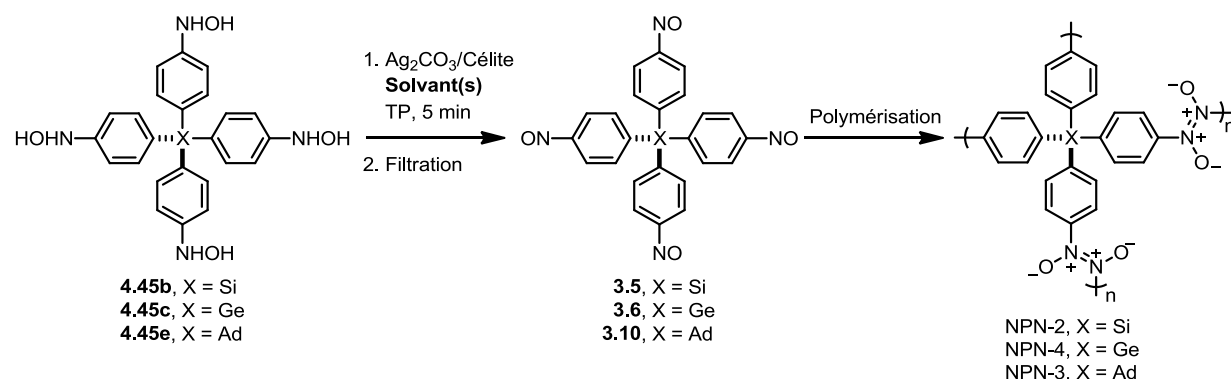


Figure 5.1. Photographies (A) d'un cristal de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane obtenu d'un mélange 1:4 (v/v) de benzène et de méthanol, (B) de cristaux de NPN-1 obtenus d'un mélange 3:2 (v/v) de mésitylène et d'éthanol et (C) de cristaux de NPN-1 obtenus d'un mélange 3:2 (v/v) de benzène et d'éthanol.

5.2.2 Tétrakis(4-nitrosophényl)silane, -germane et -adamantane

Les conditions expérimentales favorables à la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)silane (**3.5**) et du tétrakis(4-nitrosophényl)germane (**3.6**) en réseaux covalents ont rapidement pu être identifiées grâce aux données auparavant recueillies pour le tétrakis(4-nitrosophényl)méthane. Ainsi, l'oxydation de la tétrahydroxylamine **4.45b** dans un mélange 3:2 (v/v) de mésitylène et de méthanol produit le réseau covalent NPN-2 dans un rendement de 63% alors que l'oxydation de la tétrahydroxylamine **4.45c** dans un mélange 1:1 (v/v) de mésitylène et d'éthanol a produit 21% de réseau covalent NPN-4 (**Tableau 5.2**).

Tableau 5.2. Polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)silane, du tétrakis(4-nitrosophényl)germane et du 1,3,5,7-tétrakis(4-nitrosophényl)adamantane à partir de solutions générées par l'oxydation des tétrahydroxylamine **5.4a-c**.



X	Solvant(s)	[C] (mM)	T (jours)	Résultat (rendement)
Si	Mésitylène:MeOH (3:2)	8	2	Cristaux jaunes (NPN-2, 63%)
Ge	Mésitylène:EtOH (1:1)	10	4	Cristaux jaunes (NPN-4, 21%)
Ad	Mésitylène:EtOH:THF (4:4:1)	5	7	Cristaux jaunes (NPN-3, 44%)

La polymérisation du 1,3,5,7-tétrakis(4-nitrosophényl)adamantane (**3.10**) a requis plus d'expérimentations car la solubilité de la tétrahydroxylamine **4.45e** est très faible, et ce même dans la plupart des mélanges de solvants protiques et aprotiques. Toutefois, l'oxydation de cette dernière dans un mélange ternaire 4:4:1 (v/v/v) de mésitylène, d'éthanol et de tétrahydrofurane a mené à la formation de 44% du réseau covalent NPN-3. Tel qu'observé

dans le cas du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane, la présence de tétrahydrofurane a ici aussi fortement ralenti la polymérisation. En effet, un minimum d'une semaine à température ambiante est requis pour obtenir un rendement acceptable de NPN-3. Précisons que les rendements de ces NPNs n'ont pas été systématiquement optimisés; il y a donc bon espoir qu'ils puissent être significativement augmentés au cours d'expériences futures.

La **Figure 5.2** illustre la morphologie des cristaux de ces NPNs. Contrairement au cas du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane, la formation de cristaux verts des solutions de monomères **3.5**, **3.6** et **3.10** n'a pas été observée, même lorsque la cristallisation a été tentée dans des mélanges de solvants riches en méthanol. De plus, bien que plusieurs mélanges de solvants aient été criblés pour effectuer la polymérisation de ces monomères, un seul solvate cristallin de ces NPNs a ici été isolé; la présence de mésitylène semble donc, à priori, être essentielle à leur formation. Une fois encore, ces cristaux de ces NPNs sont remarquablement uniformes et d'une dimension encore plus grande que celle des cristaux de NPN-1, atteignant environ 0.5 mm dans le cas du NPN-3. Aussi fut-il possible de résoudre leur structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal. Toutefois, tant des cristaux d'une taille d'environ 0.3 mm que d'autres d'une taille d'environ 40 μm ont été isolés lors de la polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)germane en NPN-4. Même dans des conditions en toutes apparences identiques, certaines expériences ont produit uniquement des cristaux uniformes d'environ 0.3 mm, d'autres ont produit des cristaux uniformes d'environ 40 μm alors que d'autres encore ont produit les deux tailles de cristaux de façon concomitante. Les causes sous-jacentes à ce phénomène n'ont pas encore été élucidées. Le cas du NPN-3 est aussi particulier. En effet, bien que les cristaux de NPN-3 soient de dimensions relativement uniformes, ils se présentent souvent sous forme de macles, majoritairement en forme de croix, mais aussi en forme d'étoiles.

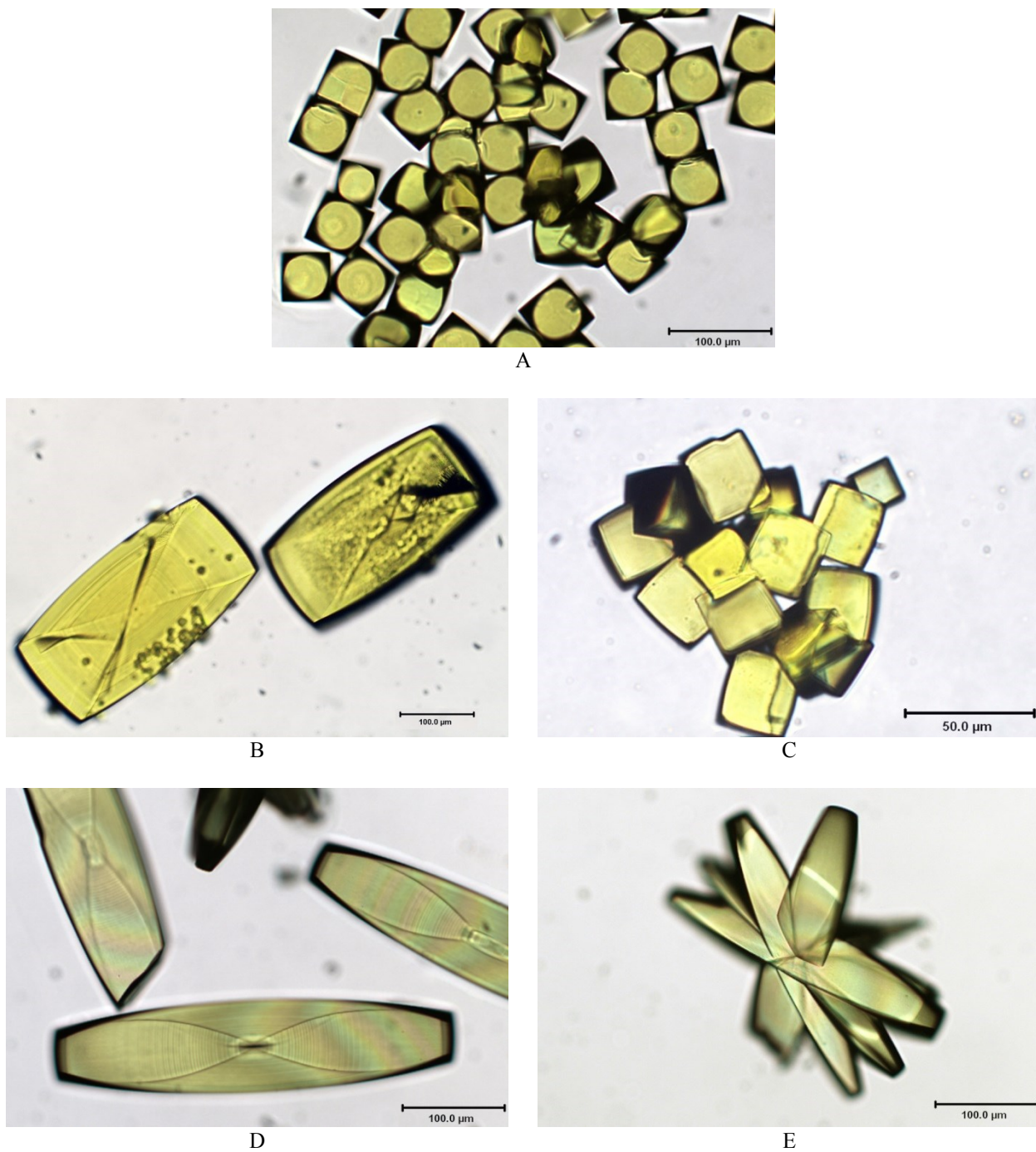
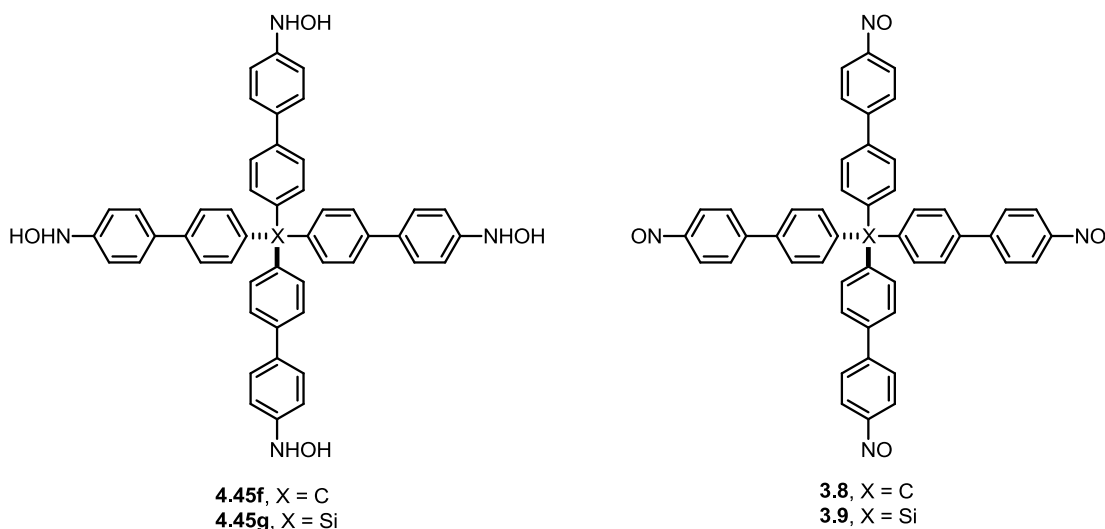


Figure 5.2. Photographies (A) de cristaux de NPN-2 obtenus d'un mélange 3:2 (v/v) de mésitylène et de méthanol, (B-C) de cristaux de NPN-4 obtenus d'un mélange 1:1 (v/v) de mésitylène et d'éthanol et (D-E) de cristaux de NPN-3 obtenus d'un mélange 4:4:1 (v/v) de mésitylène, d'éthanol et de tétrahydrofurane.

5.2.3 Dérivés du biphenyle

L'étude de la polymérisation des monomères tétraédriques **3.8** et **3.9**, qui comprennent des groupes d'espacement biphenyles, souffrent de la faible solubilité des tétrahydroxylamines **4.45f** et **4.45g** dans la plupart des solvants communs. Ici encore, le tétrahydrofurane fait figure d'exception et sa présence a été requise afin d'atteindre des concentrations relativement élevées en monomère. Malheureusement, la solubilité des composés tétranitroso **3.8** et **3.9** est elle-même très faible et ils cristallisent sous une forme monomérique. Cette cristallisation est rapide et est complétée au mieux en quelques heures à peine. Dans ces deux cas, des bandes intenses observées par spectroscopie infrarouge vers 1500 cm^{-1} ont confirmé la forme monomérique de ces cristaux. De plus, la structure cristalline du composé tétranitroso **3.8** a pu être résolue par diffraction des rayons X et sera décrite en détails au chapitre suivant.



5.3 Polymérisation des monomères trigonaux plans

Contrairement aux cas des monomères tétraédriques, l'oxydation de la trihydroxylamine **4.45h** pour donner, en principe, le 1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène (**3.13**), génère une solution jaune plutôt qu'une solution verte (**Schéma 5.1**). De plus, dans toutes les conditions explorées, un solide jaune précipite de ces solutions en l'espace de quelques minutes, notamment durant l'étape de filtration où il obstrue alors les pores des filtres.

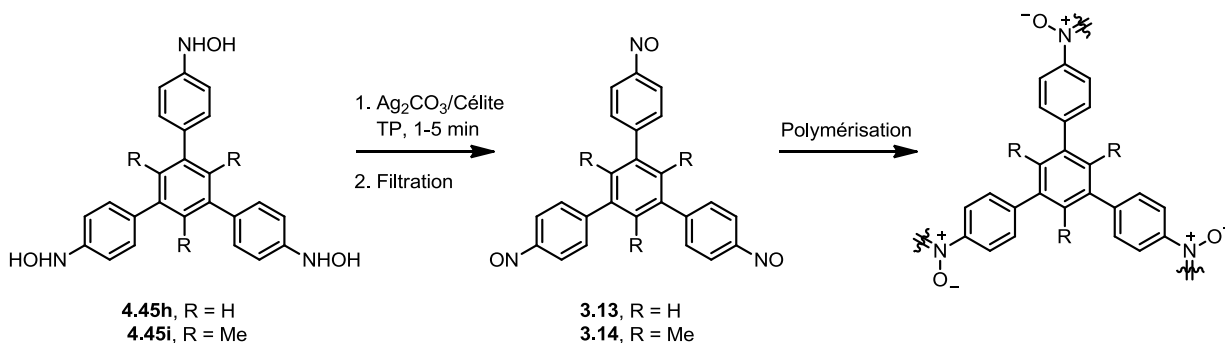


Schéma 5.1. Polymérisation des composés trinitroso **3.13** et **3.14** produits par l'oxydation des trihydroxylamines **4.45h** et **4.45i**, respectivement.

Le spectre infrarouge du solide jaune généré par l'association présumée du 1,3,5-tris(4-nitrosophényl)benzène montre une forte absorbance caractéristique de l'élongation N–O d'un azodioxyde *cis* à 1407 cm^{-1} et aucune caractéristique de l'élongation N–O d'un azodioxyde *trans* vers 1260 cm^{-1} . Ces observations suggèrent que des oligomères constitués d'azodioxydes *cis* précipitent trop rapidement pour que la formation d'un réseau en nid d'abeille, lié par des azodioxydes *trans*, ait le temps de se former. Afin de prévenir la formation d'azodioxydes *cis*, la polymérisation du composé trinitroso **3.14** a alors été étudiée. En effet, en raison de sa conformation quasi statique conférée par les trois groupes méthyles, ce composé devrait générer exclusivement des azodioxydes *trans* lors de son association. Ainsi, l'oxydation de la tétrahydroxylamine **4.45i** génère initialement des solutions vertes dans des mélanges de solvants protiques et aprotiques. Ces dernières évoluent pour donner des solides jaunes après 24-48 h à température ambiante. Tel que prévu, les spectres infrarouges de ces solides ont confirmé la présence d'azodioxydes *trans*, vu l'absorbance intense à 1257 cm^{-1} , ainsi que l'absence d'azodioxydes *cis*. Néanmoins, il apparaît que la cristallinité de ces solides n'est que partielle selon la diffraction des rayons X sur poudre. En effet, malgré plusieurs expériences de polymérisation lors desquelles un criblage exhaustif des solvants et des concentrations en monomères furent explorés, il fut impossible d'obtenir un réseau hautement cristallin à partir du composé trinitroso **3.14**.

5.4 Sur la nécessité de prévenir la formation d'azodioxydes *cis*

Afin de confirmer l'apparente nécessité de prévenir la formation d'azodioxydes *cis* lors de la polymérisation des composés polynitroso en vue d'obtenir des réseaux covalents hautement cristallins, les composés trinitroso **5.1** et **5.2** ont été conçus (**Figure 5.3**). Le composé **5.1** a été choisi car le volume réduit du groupement méthyle, relativement à un groupe 4-nitrosophényle, devrait faire en sorte que des dimères *cis* pourront résulter de son association. Au contraire, la présence d'un groupement phényle dans le composé **5.2** devrait prévenir la formation d'un tel dimère compte tenu de l'encombrement stérique accru, comme c'était le cas des monomères tétraédriques étudiés. Un atome central de silicium plutôt qu'un atome de carbone a été choisi dans le cas du composé **5.2** dans le but de simplifier sa synthèse.

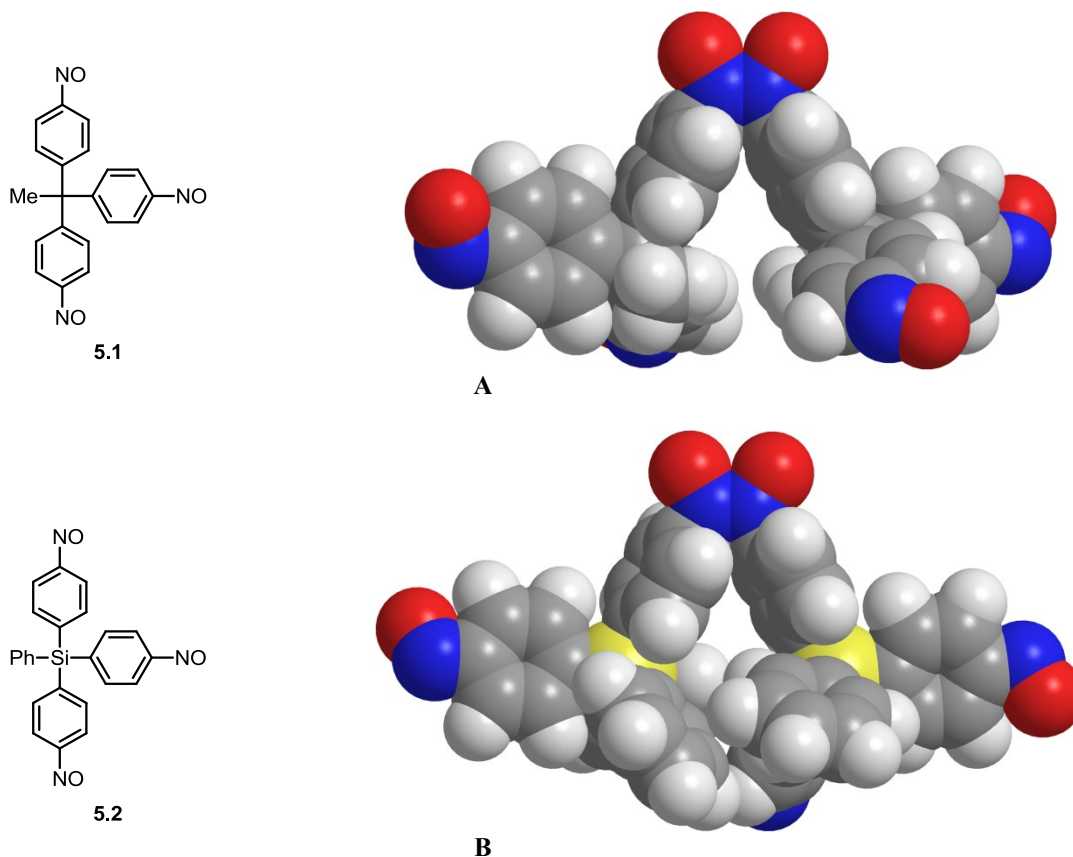


Figure 5.3. (A) Structure du composé trinitroso **5.1** et modèle moléculaire de son dimère *cis* correspondant. (B) Structure du composé trinitroso **5.2** et modèle de son dimère *cis* correspondant. Les modélisations ont été réalisées avec le champ de force MMFF94.¹⁹³

Quatre étapes ont été requises pour synthétiser chacun de ces composés (**Schéma 5.2**). Dans un premier temps, la bromation du 1,1,1-triphénylthane (**5.3**) a conduit au tribromure **5.4** qui a aussitôt été engagé dans un couplage avec le TeocNHOTBS pour produire la trihydroxylamine protégée **5.5** dans un rendement combiné de 69%. La déprotection de cette dernière a produit la trihydroxylamine intermédiaire **5.6**. Dans un deuxième temps, le tribromure **5.7** a été synthétisé par la réaction entre le (4-bromophényl)lithium et le triméthoxyphénylsilane. Celui-ci a ensuite été couplé et déprotégé dans les mêmes conditions que le tribromure **5.4** pour fournir la trihydroxylamine intermédiaire **5.9** dans un rendement global de 26%.

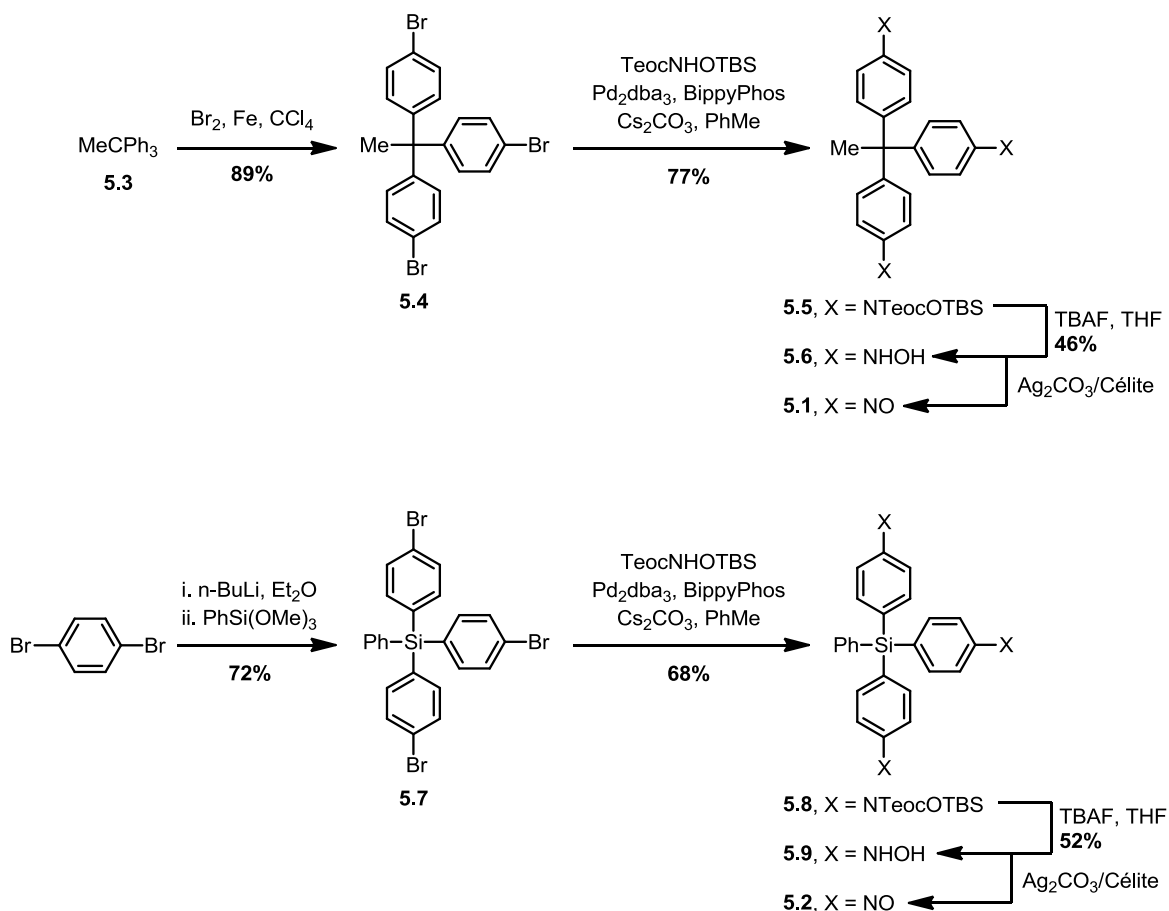


Schéma 5.2. Synthèses des composés trinitroso **5.1** et **5.2**.

L'oxydation des tétrahydroxylamines **5.6** et **5.9** dans divers mélanges de solvants protiques et aprotiques produit des solutions vertes desquelles précipitent des solides jaunes après quelques jours à température ambiante. La polymérisation des composés trinitroso **5.1** et **5.2** peut théoriquement mener à la formation de réseaux covalents bidimensionnels, de réseaux covalents tridimensionnels ou d'entités discrètes. Malgré qu'il n'ait pas été possible d'identifier la structure exacte des solides produits par leur association, entre autres parce qu'ils étaient insolubles dans les solvants organiques communs, la spectroscopie infrarouge a clairement démontré que ceux résultant de l'association du composé trinitroso **5.1** contiennent des azodioxydes *cis*. En effet, une bande d'absorption intense à 1407 cm^{-1} est observée sur le spectre infrarouge des solides produits par l'association de ce composé. Au contraire, les solides isolés des solutions du composé trinitroso **5.2** ne montrent que des bandes d'absorption correspondant à des azodioxydes *trans* à 1290 cm^{-1} . Bien que des azodioxydes *cis* aient été formés lors de la polymérisation du composé trinitroso **5.1**, son comportement s'apparente plus à celui du composé trinitroso **3.14** qu'à celui du composé trinitroso **3.13**. En effet, le composé trinitroso **5.1** est obtenu initialement sous la forme de solutions vertes et plusieurs heures sont requises avant que des solides ne se séparent de celles-ci. À priori, il ne semble donc pas essentiel de prévenir la formation d'azodioxydes *cis* afin d'établir des conditions où la polymérisation se produit sous contrôle thermodynamique. En dépit de ce fait, et dans le but de maximiser nos chances d'obtenir des réseaux covalents hautement cristallins liés par des groupements *trans* azodioxy, les autres monomères que nous avons choisis d'étudier possèdent tous une structure qui devrait empêcher la formation d'azodioxydes de configuration *cis* par encombrement stérique.

5.5 Polymérisation des autres monomères plans

Le composé tétranitroso **3.20**, duquel nous anticipons la formation d'un réseau carré de sa polymérisation, a été obtenu par l'oxydation de la tétrahydroxylamine **4.46k** (Schéma 5.3). Le composé tétranitroso **3.20** se comporte similairement au composé trinitroso **3.14**. En effet, des solutions initialement vertes de ce composé évoluent pour produire des solides jaunes après quelques jours à température ambiante. Cependant, la très faible solubilité de la

tétrahydroxylamine **4.45k** a forcé l'emploi de tétrahydrofurane dans ces expériences, et les solides jaunes récupérés ont tous montré des bandes d'absorption propres aux azodioxydes *trans* vers 1280 cm^{-1} ainsi qu'une faible cristallinité.

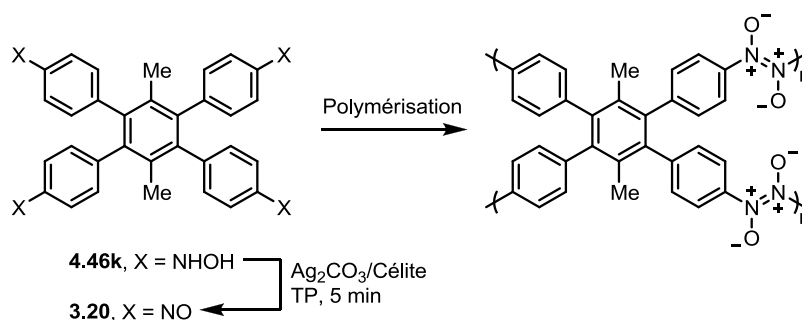


Schéma 5.3. Polymérisation du composé tétranitroso **3.20** produit par l'oxydation de la tétrahydroxylamine **4.46k**.

À ce point, nous avons émis une hypothèse voulant que la taille des pores des réseaux résultant de la polymérisation des monomères **3.14** et **3.20** puisse être une source de problèmes de nature entropique. En effet, en l'absence d'interpénétration, des pores hexagonaux d'environ 1.5-2.5 nm de diamètre devraient résulter de la polymérisation des monomères **3.14** et **3.20**. Ceci implique qu'un grand nombre de molécules de solvants devront être présentes dans la structure cristalline, d'où l'entropie potentiellement défavorable à un tel processus. C'est donc pourquoi nous avons choisi d'étudier la polymérisation de l'hexakis(4-nitrosophényl)benzène (**3.21**) étant donné que le réseau triangulaire pressenti de sa polymérisation ne devrait pas contenir de larges canaux (**Schéma 5.4**).

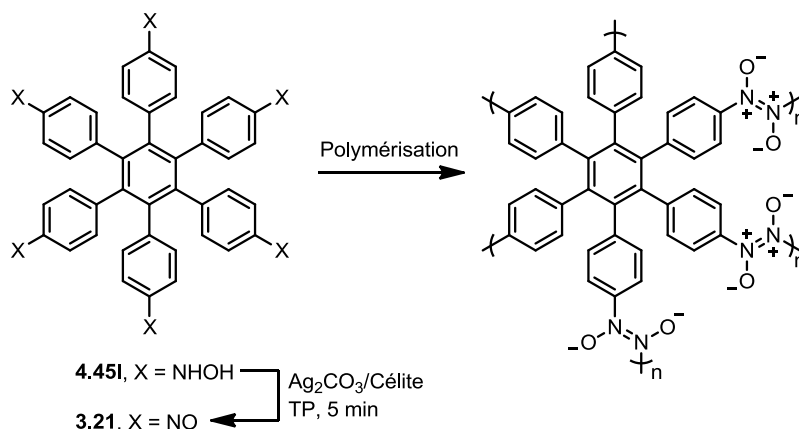


Schéma 5.4. Polymérisation de l'hexakis(4-nitrosophényl)benzène (**3.21**) produit par l'oxydation de la tétrahydroxylamine **4.45I**.

Ainsi, l'oxydation de la tétrahydroxylamine **4.45I** génère des solutions vertes qui produisent spontanément des solides jaunes après 24-48 h à température ambiante. Cependant, une fois encore, bien que les spectres infrarouges de ces solides montrent la présence d'azodioxides *trans* (1285 cm^{-1}), la cristallinité des phases solides alors isolées est malheureusement encore très faibles.

Considérant que, jusqu'à présent, seuls les monomères tétraédriques ont produit des réseaux covalents sous la forme de monocristaux – tous tridimensionnels – nous nous sommes alors questionnés à savoir si une polymérisation en trois dimensions était, dans ce contexte, essentielle à l'obtention de réseaux covalents hautement cristallins. En effet, il est probable que des réseaux bidimensionnels aient été formés lors de la polymérisation des monomères planaires, mais que la cohésion entre les couches de polymères soit insuffisante pour ordonner celles-ci à longue distance. De plus, il était important d'établir si l'angle d'environ 109.5° qui sépare les unités 4-nitrosophényles dans les monomères tétraédriques est essentiel à l'obtention de réseaux covalents hautement cristallins. Dans le but de répondre à ces interrogations, les composés tétranitroso **3.22** et **3.23** ont été préparés.

5.6 Polymérisation des monomères dérivés du bis(mésityle) et de l'indénofluorène

Le tétrakis(4-nitrosophényl)bis(mésityle) (**3.22**) a été étudié puisque, en principe, on obtiendrait de sa polymérisation un réseau tridimensionnel malgré qu'un angle de 120° sépare deux sous-unités bis(4-nitrosophényles). Similairement, le tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène (**3.23**) a été étudié car, en théorie, un réseau bidimensionnel devrait résulter de sa polymérisation bien qu'un angle d'environ 109.5° sépare deux sous-unités bis(4-nitrosophényles). Dans ces deux cas, la formation exclusive d'azodioxydes de configuration *trans* devrait avoir lieu compte tenu de l'encombrement stérique associé aux dimères *cis* de ces composés. Ainsi, l'oxydation des tétrahydroxylamines **4.46m** et **4.46n** par le réactif de Fétizon a initialement produit des suspensions noires qui ont ensuite générés des solutions vertes une fois filtrées (Schéma 5.5).

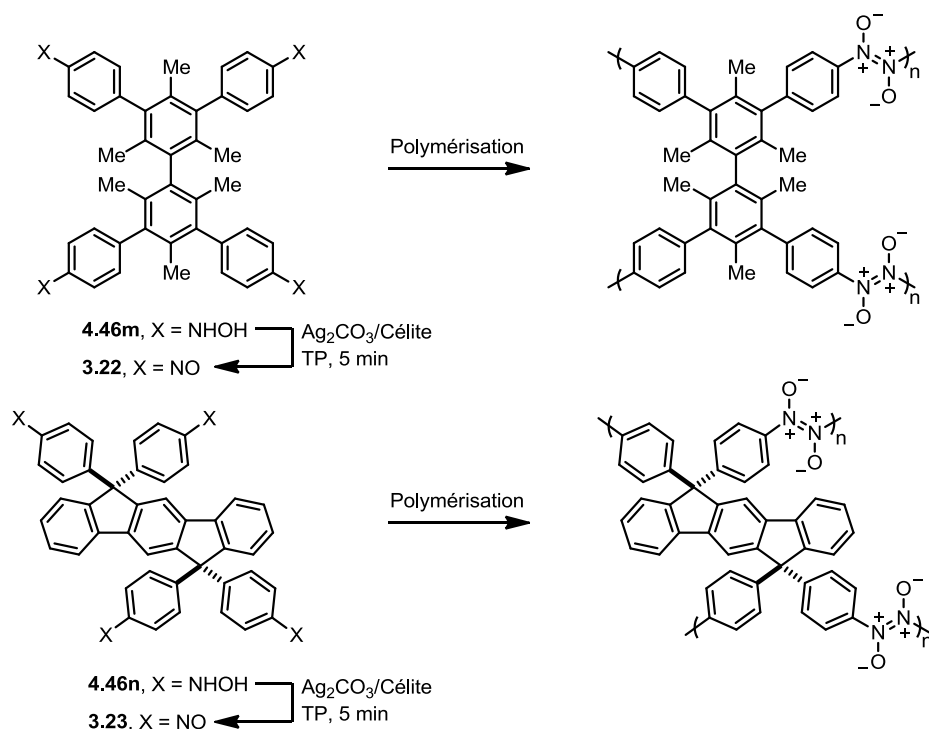
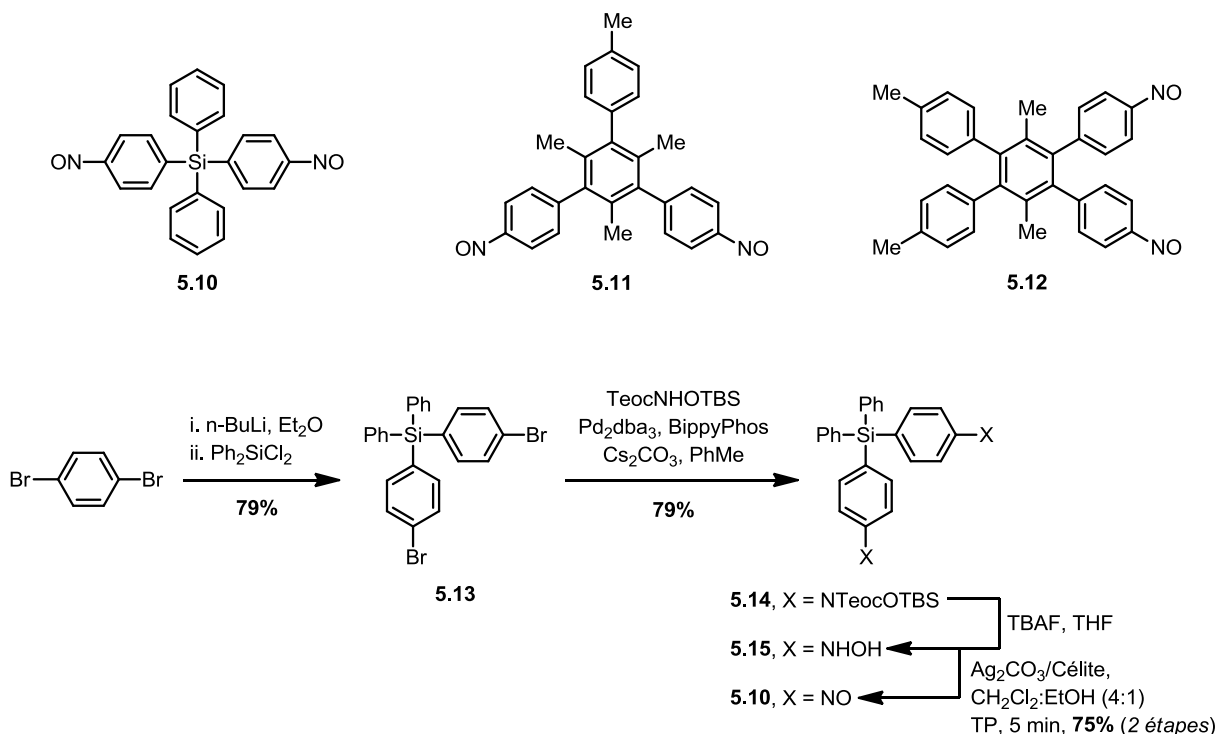


Schéma 5.5. Polymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)bis(mésityle) et du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène obtenus par l'oxydation des tétrahydroxylamines **4.46m** et **4.46n**, respectivement.

Comme dans les cas précédents, des solides jaunes ont éventuellement précipité de ces solutions. Malheureusement, bien que la formation exclusive d'azodioxydes *trans* ait pu être confirmée par spectroscopie infrarouge ($1270\text{-}1296\text{ cm}^{-1}$), aucuns monocristaux ne se sont formés à partir de ces solutions. Ces expériences n'ont donc ni confirmé, ni infirmé, nos hypothèses. Cependant, lors des expériences de polymérisation de ces deux composés tétranitroso, la formation de cristaux verts a été observée dans plusieurs conditions. Ainsi, les structures cristallines de deux solvates du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène ont pu être résolues par diffraction des rayons X. Toutefois, les cristaux verts de tétrakis(4-nitrosophényl)bis(mésityle) observés étaient systématiquement encastrés dans une matrice de solide jaune et leur structure n'a pu être résolue.

5.7 Étude de composés dinitroso modèles

Dans le but d'obtenir plus d'information sur les différents comportements observés des monomères étudiés, les composés dinitroso **5.10-5.12** ont été synthétisés. La synthèse du composé dinitroso **5.10** suit la même voie que celle du composé trinitroso **5.2**, présentée à la section 5.4. Ainsi, en traitant le dichlorodiphénylsilane avec un excès de (4-bromophényl)lithium, on obtient le dibromure **5.13** qui, une fois couplé au TeocNHOTBS, fournit la dihydroxylamine protégée **5.14** (Schéma 5.6). Après les étapes de déprotection et d'oxydation, le composé dinitroso **5.10** a été obtenu dans un rendement global de 47%. Contrairement aux composés polynitroso, le composé dinitroso **5.10**, un solide jaune, se dissocie rapidement à température ambiante en présence de solvant pour donner des solutions vertes et peut donc être purifié aisément par chromatographie sur colonne.

Schéma 5.6. Synthèse du composé dinitroso **5.10**.

La préparation du composé dinitroso **5.11** a requis sept étapes de synthèse. Cette longue route est une conséquence de la faible symétrie de ce composé. Pour y arriver, nous avons d'abord préparé le 2-bromo-4,6-diiodomésitylène (**5.16**) par l'iodation du 2-bromomésitylène. Puisque les iodures d'aryles sont plus réactifs que les bromures d'aryles dans les réactions de couplage croisé classiques, ce composé permet l'obtention d'une bonne régiosélectivité lors d'un premier couplage de Suzuki avec l'acide 4-(triméthylsilyl)phénylboronique. Un second couplage de Suzuki, cette fois avec l'acide *p*-tolylboronique, a ensuite mené au disilane **5.18** et ce dernier, une fois traité avec une solution de brome dans le chloroforme, a conduit au dibromure **5.19** dans un rendement presque quantitatif. Enfin, la séquence couplage-déprotection-oxydation a fourni le composé dinitroso **5.11** dans un rendement global de 22%. Celui-ci a été obtenu comme un solide bleu-vert, et a été facilement purifié par chromatographie sur colonne.

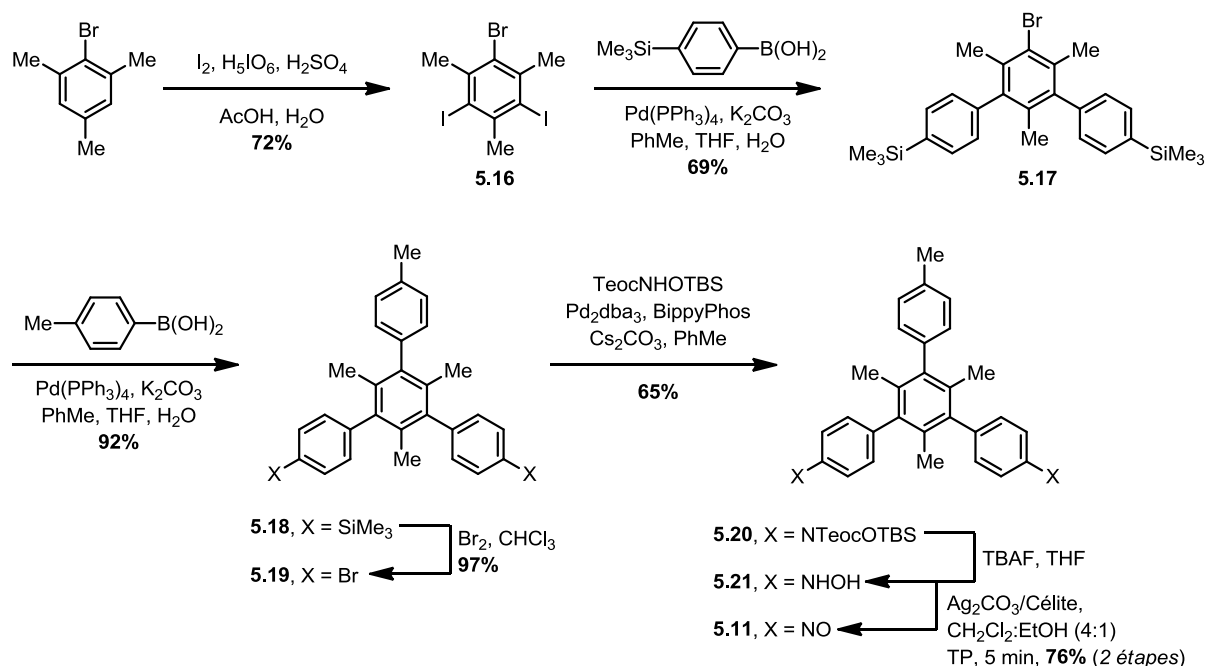


Schéma 5.7. Synthèse du composé dinitroso 5.11.

La synthèse du composé dinitroso 5.12 se fonde en partie sur des procédures rapportées. En effet, le dibromure 5.22 – un précurseur au composé ciblé – a été produit dans un rendement de 79% par une réaction de Diels-Alder entre le dimère d'une cyclopentadiénone 5.23 et le bis(4-bromophenyl)acétylène (5.24), de façon analogue aux synthèses de l'hexakis(4-nitrosophényl)benzène et du composé tétranitroso 3.20. Les précurseurs 5.23 et 5.24 sont connus et s'obtiennent, dans le premier cas, par une réaction d'aldol entre le 4,4'-diméthylbenzil (5.25) et la 3-pentanone suivie d'une déshydratation et, dans le second cas, par une bromation du (E)-stilbène (5.27) suivie d'une élimination.²⁵² Une fois appliquée au dibromure 5.22, la séquence couplage-déprotection-oxydation a fourni le composé dinitroso 5.12 dans un rendement combiné de 57% pour ces trois étapes. Comme c'était le cas du composé dinitroso 5.11, le composé dinitroso 5.12 a été obtenu comme un solide vert dont la purification par chromatographie sur colonne est rapide et efficace.

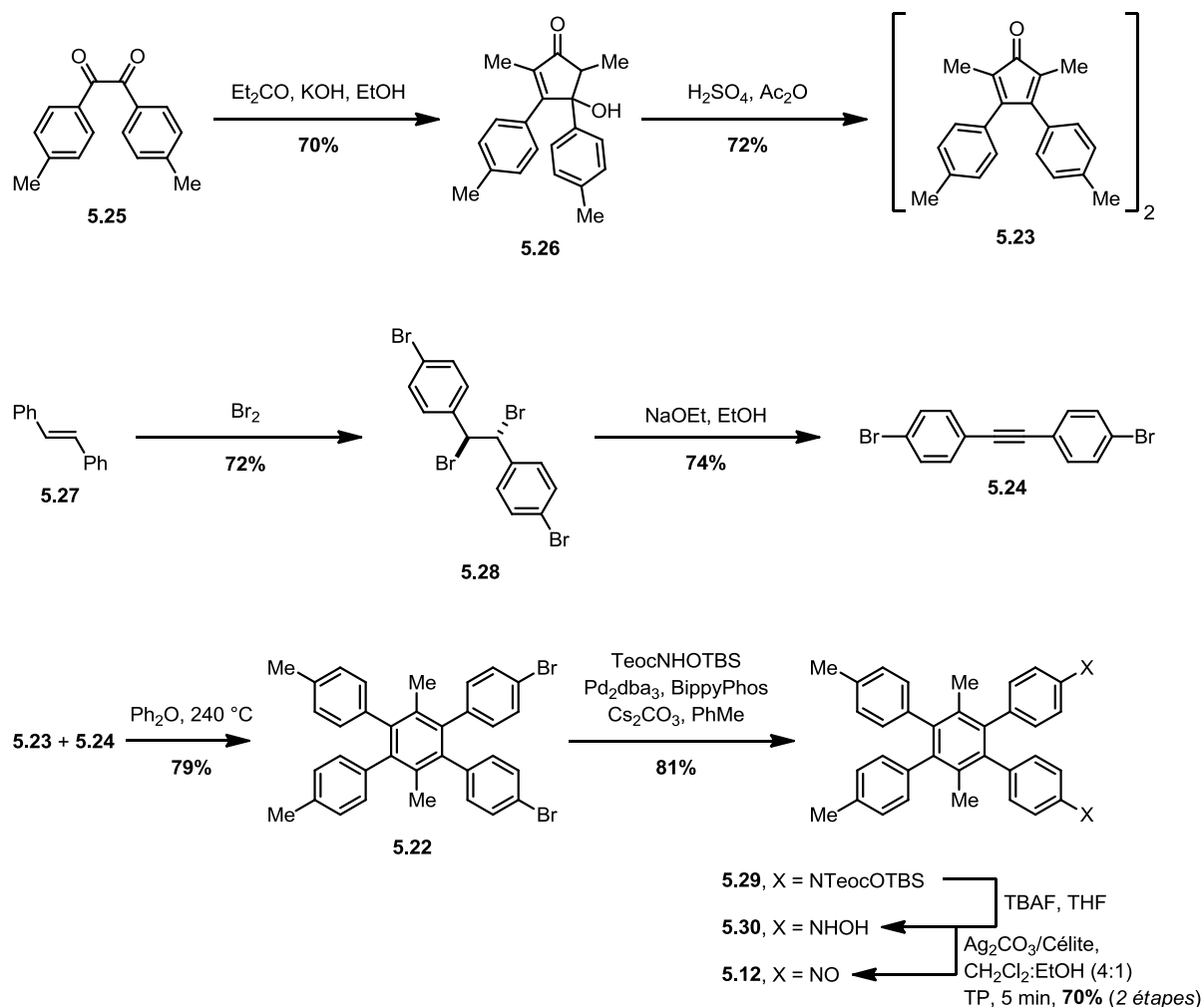


Schéma 5.8. Synthèse du composé dinitroso **5.12** basée en partie sur des procédures rapportées dans la littérature.²⁵²

Plusieurs tentatives d'obtenir des monocristaux de ces trois composés dinitroso ont été faites, mais seuls des cristaux du composé dinitroso **5.12** se sont avérés être d'une qualité suffisante pour la diffraction des rayons X sur monocristal. Sa structure a été résolue – elle sera décrite en détails au chapitre suivant – et a démontré qu'à l'état solide, ce composé est présent sous une forme monomérique. La spectroscopie infrarouge a permis d'établir que le composé dinitroso **5.11** est aussi constitué de la forme monomérique de ce composé, ce qui avait déjà été suggéré par sa couleur à l'état solide. Au contraire, le spectre infrarouge du composé dinitroso **5.10** a plutôt montré qu'il est composé exclusivement d'azodioxydes *cis* (1401 cm^{-1}).

Ce résultat est particulièrement surprenant considérant la structure du composé **5.10** qui devrait empêcher la formation de tels azodioxydes. Il est toutefois plausible que le dimère cyclique **5.31**, dont la structure est illustrée à la **Figure 5.4**, puisse s'être formé par l'association de deux molécules du composé **5.10**. D'un point de vue entropique, la formation du dimère **5.31** est certainement plus favorable que celle d'un hexamère cyclique. Si tel est le cas, il y a lieu de s'interroger à savoir pourquoi les monomères tétraédriques n'ont pas formé de polymères unidimensionnels plutôt que des réseaux covalents tridimensionnels. La réponse à cette question réside probablement en partie dans le fait que les groupes phényles du dimère **5.31** sont forcés dans une orientation perpendiculaire. Ainsi, le tétrakis(4-nitrosophényl)silane, par exemple, ne pourrait pas s'associer en polymère unidimensionnel de cette façon. Il est aussi bien sur possible que la formation d'un réseau diamantoïde soit encore plus favorable que celle d'un polymère unidimensionnel, d'un point de vue thermodynamique et/ou cinétique.

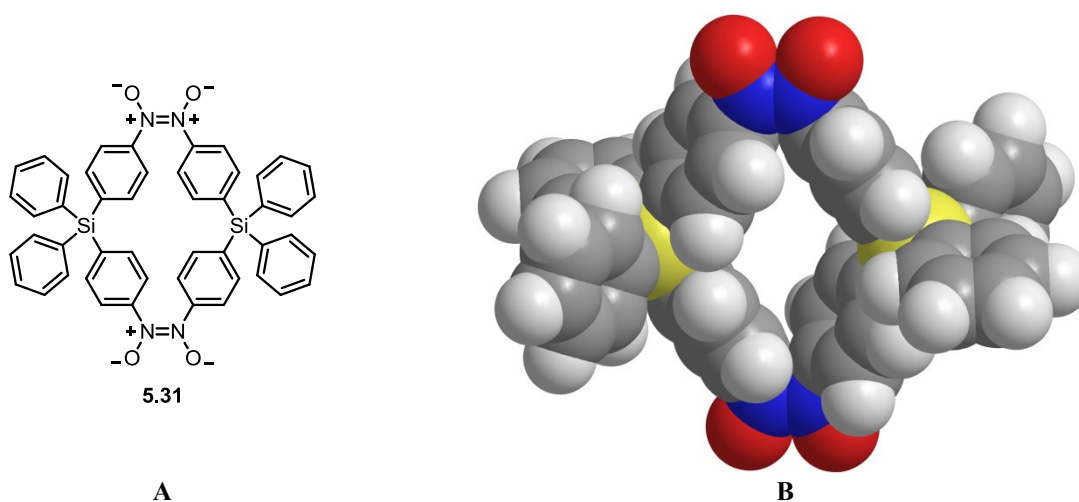
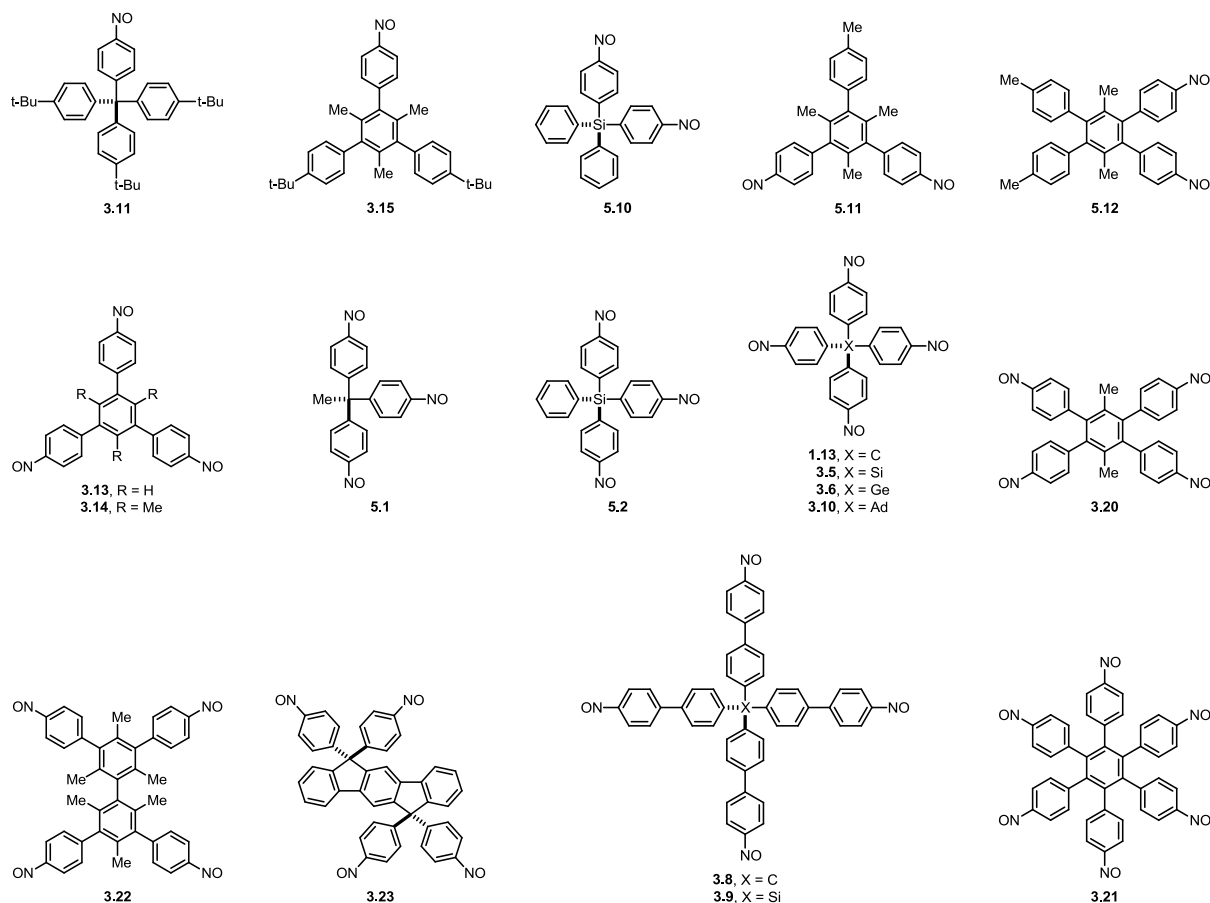


Figure 5.4. (A) Structure proposée et (B) modèle moléculaire (champ de force MMFF94)¹⁹³ d'un dimère cyclique du composé dinitroso **5.10**.

5.8 Sommaire de l'association des composés di- et polynitroso

Le **Tableau 5.3** compile les données pertinentes recueillies lors des expériences de polymérisation des composés nitroso étudiés dans le cadre de cette thèse. On constate dans celui-ci que tous les composés polynitroso étudiés polymérisent à température ambiante pour générer des solides jaunes constitués d'azodioxydes, en accord avec les prédictions thermodynamiques exposées au chapitre 3. De plus, tous ces composés polymérisent exclusivement par la formation de liaisons *trans* azodioxy, sauf dans les deux cas où la formation de liaisons *cis* azodioxy n'est pas empêchée par encombrement stérique. Étonnamment, bien que la formation d'un trimère cyclique par l'autoassemblage de trois molécules du composé dinitroso **5.12** devrait être légèrement favorisée d'un point de vue thermodynamique, nous n'avons pas observé la formation de solides jaunes lors de sa cristallisation. En fait, de façon quelque peu surprenante, c'est plutôt le composé dinitroso **5.10** qui a été isolé sous la forme d'azodioxydes. De plus, le composé mononitroso **3.11** a lui aussi été isolé sous la forme d'un dimère. Il est déplorable que nous n'ayons pu obtenir de cristaux d'une qualité suffisante pour la résolution de ces deux structures par diffraction des rayons X, car elles auraient offertes des informations précieuses sur l'association des dérivés tétraédriques à l'état solide. Le fait que, des deux composés mononitroso et des trois composés trinitroso étudiés, seuls ceux de géométries tétraédriques ont formé préférentiellement des azodioxydes à l'état solide laisse supposer qu'un phénomène général est peut-être ici en cause. Des expériences subséquentes seront néanmoins nécessaires pour confirmer ou infirmer cette supposition.

Tableau 5.3. Composition des solides isolés lors de la cristallisation de tous les composés nitroso étudiés dans le cadre de cette thèse, telle que déterminée par spectroscopie infrarouge (IR) et par diffraction des rayons X sur monocristal (XRD).



Composé	Solvant	Couleur	IR (élongation NO) / cm^{-1}	XRD
3.11	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$	Jaune	1262 (<i>trans</i> -[ArNO] ₂)	-
3.15	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$	Vert	1509 (ArNO)	ArNO
5.10	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$	Jaune	1401 (<i>cis</i> -[ArNO] ₂),	-
5.11	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$	Vert	1509 (ArNO)	-
5.12	MeCN/THF	Vert	1513 (ArNO)	ArNO
3.13	PhH/THF/EtOH	Jaune	1407 (<i>cis</i> -[ArNO] ₂)	-
3.14	Mes/EtOH	Jaune	1257 (<i>trans</i> -[ArNO] ₂)	-
5.1	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$	Jaune	1407 (<i>cis</i> -[ArNO] ₂)	-
5.2	THF/EtOH	Jaune	1290 (<i>trans</i> -[ArNO] ₂)	-
1.13	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$	Vert	1504 (ArNO)	ArNO
	PhH/EtOH	Jaune	1259 (<i>trans</i> -[ArNO] ₂)	<i>trans</i> -[ArNO] ₂
	Mes/MeOH	Jaune	1257 (<i>trans</i> -[ArNO] ₂)	<i>trans</i> -[ArNO] ₂
3.5	Mes/EtOH	Jaune	1257 (<i>trans</i> -[ArNO] ₂)	<i>trans</i> -[ArNO] ₂
3.6	Mes/EtOH	Jaune	1252 (<i>trans</i> -[ArNO] ₂)	<i>trans</i> -[ArNO] ₂
3.8	Mes/THF/THF	Vert	1492 (ArNO)	ArNO
3.9	Mes/MeOH/THF	Vert	1489 (ArNO)	-
3.10	Mes/EtOH/THF	Jaune	1253 (<i>trans</i> -[ArNO] ₂)	<i>trans</i> -[ArNO] ₂
3.20	Mes/EtOH/THF	Jaune	1282 (<i>trans</i> -[ArNO] ₂)	-
3.22	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$	Jaune/Vert	1509 (ArNO), 1284 (<i>trans</i> -[ArNO] ₂)	-
3.23	PhH/THF/MeOH	Vert	-	ArNO
	$\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$	Vert	-	ArNO
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$	Jaune	1296, 1270 (<i>trans</i> -[ArNO] ₂)	-
3.21	PhH/EtOH/THF	Jaune	1285 (<i>trans</i> -[ArNO] ₂)	-

5.9 Structure des réseaux covalents NPN-1 à NPN-4

5.9.1 Diffraction des rayons X sur monocristal

Les réseaux covalents NPN-1 à NPN-4, générés par la polymérisation des monomères tétraédriques, partagent tous une symétrie tétragonale. Le **Tableau 5.4** compile les données cristallographiques usuelles de ces structures cristallines et la **Figure 5.5** en illustre les mailles élémentaires. Le NPN-1 et le NPN-2 sont isostructuraux et cristallisent dans le groupe d'espace $P\bar{4}b2$ alors que le NPN-4 et le NPN-3 cristallisent dans les groupes d'espace $I4_1/a$ et $P4_2/n$, respectivement. Les facteurs d'accord (R_1) calculés pour ces structures sont très bons, variant entre 4.94% et 8.07%, mais ils omettent la présence de solvant dans les mailles. En effet, en partie parce que la symétrie du réseau covalent diffère de celles des positions des solvants, il a été impossible de résoudre leurs emplacements exacts.

Tableau 5.4. Données cristallographiques des réseaux covalents NPN-1 à NPN-4.

	NPN-1	NPN-2	NPN-4	NPN-3
Composition	$(C_{25}H_{16}N_4O_4)_n$	$(C_{24}H_{16}N_4O_4Si)_n$	$(C_{24}H_{16}GeN_4O_4)_n$	$(C_{34}H_{28}N_4O_4)_n$
Système cristallin	Tétragonal	Tétragonal	Tétragonal	Tétragonal
Groupe d'espace	$P\bar{4}b2$	$P\bar{4}b2$	$I4_1/a$	$P4_2/n$
<i>a</i>	13.1545(15) Å	13.421(3) Å	18.8133(7) Å	15.7703(5) Å
<i>b</i>	13.1545(15) Å	13.421(3) Å	18.8133(7) Å	15.7703(5) Å
<i>c</i>	7.9818(9) Å	8.5280(19) Å	7.2403(3) Å	7.0717(2) Å
α	90°	90°	90°	90°
β	90°	90°	90°	90°
γ	90°	90°	90°	90°
<i>Z</i>	2	2	4	2
Volume	1381.18 Å ³	1536.09 Å ³	2562.63 Å ³	1758.75 Å ³
Densité (calc.)	1.049 g/cm ³	0.978 g/cm ³	1.288 g/cm ³	1.051 g/cm ³
R_1 (obs.)	0.0807	0.0494	0.0623	0.0685

Tel qu'anticipé, l'association linéaire des monomères tétraédriques par des liaisons *trans* azodioxy a généré des réseaux diamantoïdes (**Figure 5.6**). La distance entre les nœuds de ces réseaux varie de 12.257 Å pour NPN-1 à 15.391 Å pour NPN-3. Ces distances sont suffisantes pour entraîner la formation de réseaux quatre fois interpénétrés dans les cas du NPN-1 et du NPN-2, d'un réseau cinq fois interpénétré dans le cas du NPN-4 et d'un réseau six fois interpénétré dans le cas du NPN-3. Précisons que l'interpénétration est ce phénomène où deux

ou plusieurs réseaux sont entrelacés à l'échelle moléculaire sans être liés de façon covalente.²⁵³ Il survient lorsque l'espace vide créé par un réseau est suffisamment grand pour permettre à un ou plusieurs autres réseaux d'y croître. Dans le cas des réseaux diamantoïdes, il n'y a pas de limite théorique au degré d'interpénétration atteignable. Ainsi, autant de réseaux que le permet l'espace vide se forment habituellement, d'où la variation du degré d'interpénétration dans les NPNs en fonction de la distance entre les noeuds.

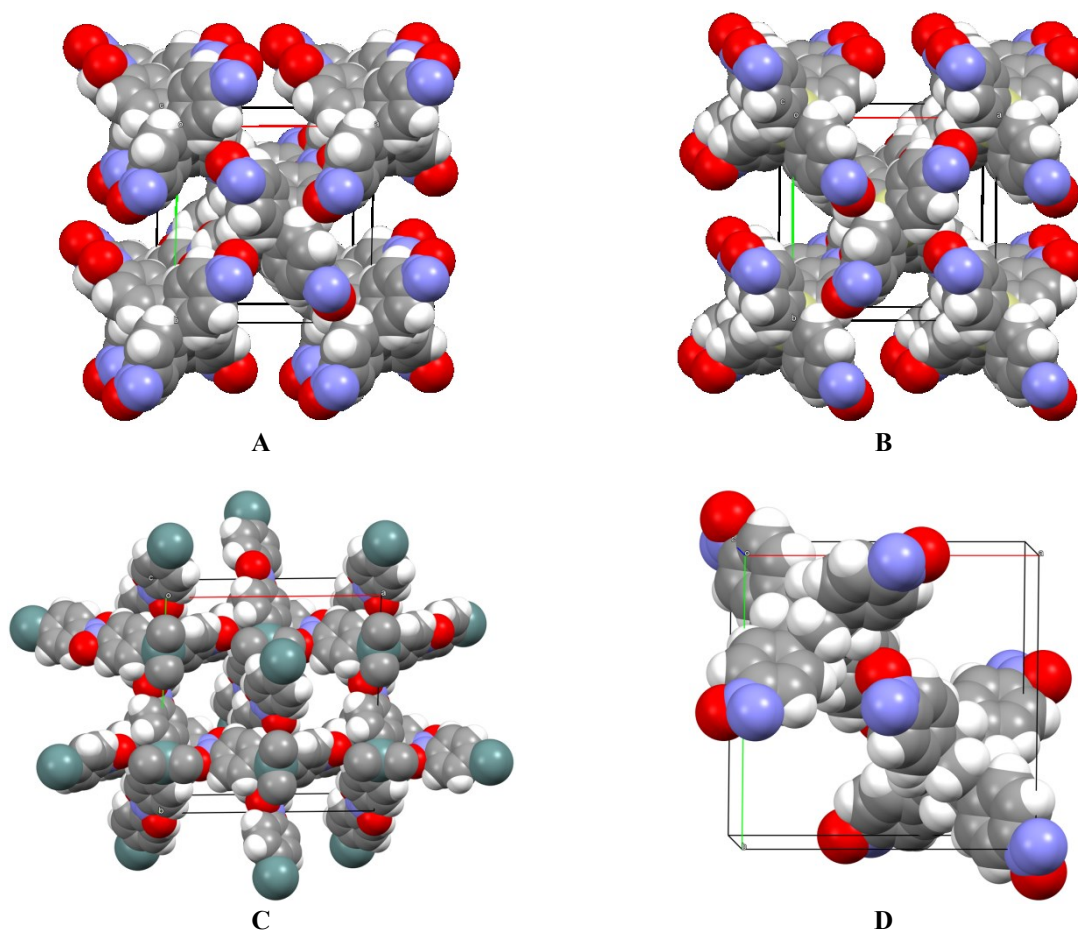


Figure 5.5. Représentations en modèle CPK des mailles élémentaires des structures cristallines (A) du NPN-1, (B) du NPN-2, (C) du NPN-4 et (D) du NPN-3.

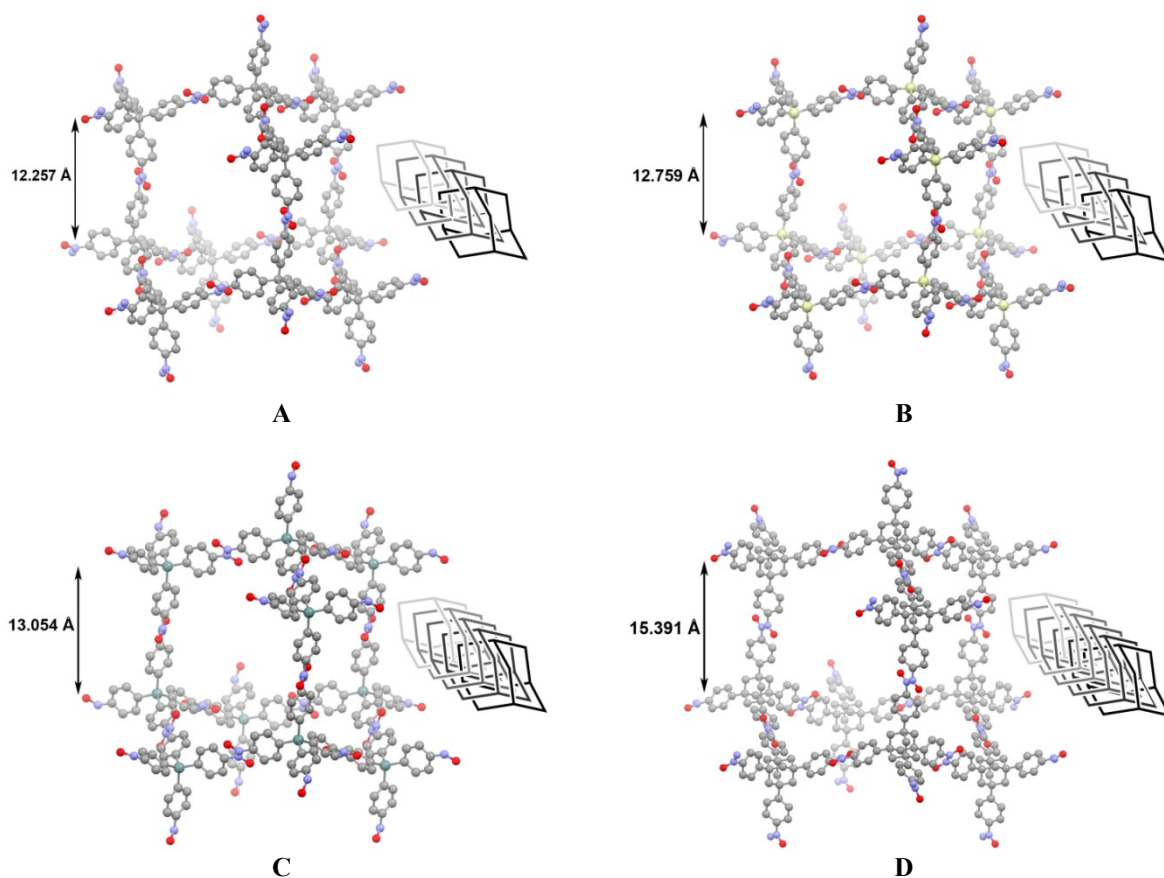


Figure 5.6. Représentations illustrant une partie d'un réseau diamantoïde et l'interpénétration des réseaux diamantoïdes indépendants dans la structure des cristaux (A) du NPN-1, (B) du NPN-2, (C) du NPN-4 et (D) du NPN-3.

L'interpénétration diminue dramatiquement le volume potentiellement accessible aux solvants dans les structures de ces NPNs. En effet, seul 36% du volume total est occupé par des molécules de solvant incluses dans des canaux unidimensionnels de forme rectangulaire ($7.3 \text{ \AA} \times 3.3 \text{ \AA}$) parcourant l'axe c des cristaux de NPN-1 (**Figure 5.7**). La plus grande distance internodale mesurée pour NPN-2 a comme conséquence que les canaux sont légèrement plus gros ($7.8 \text{ \AA} \times 3.4 \text{ \AA}$) et que 39% du volume total est occupé par les solvants invités (**Figure 5.8**). Des canaux de forme approximativement carrée sont plutôt observés pour NPN-4 ($4.2 \text{ \AA} \times 4.2 \text{ \AA}$) et NPN-3 ($5.2 \text{ \AA} \times 5.2 \text{ \AA}$), où 29% et 35% du volume total sont respectivement occupés par les molécules de solvants invitées (**Figures 5.9 et 5.10**). Dans chacune de ces quatre structures, les axes a et b sont identiques et l'empilement dans ces directions est compacte.

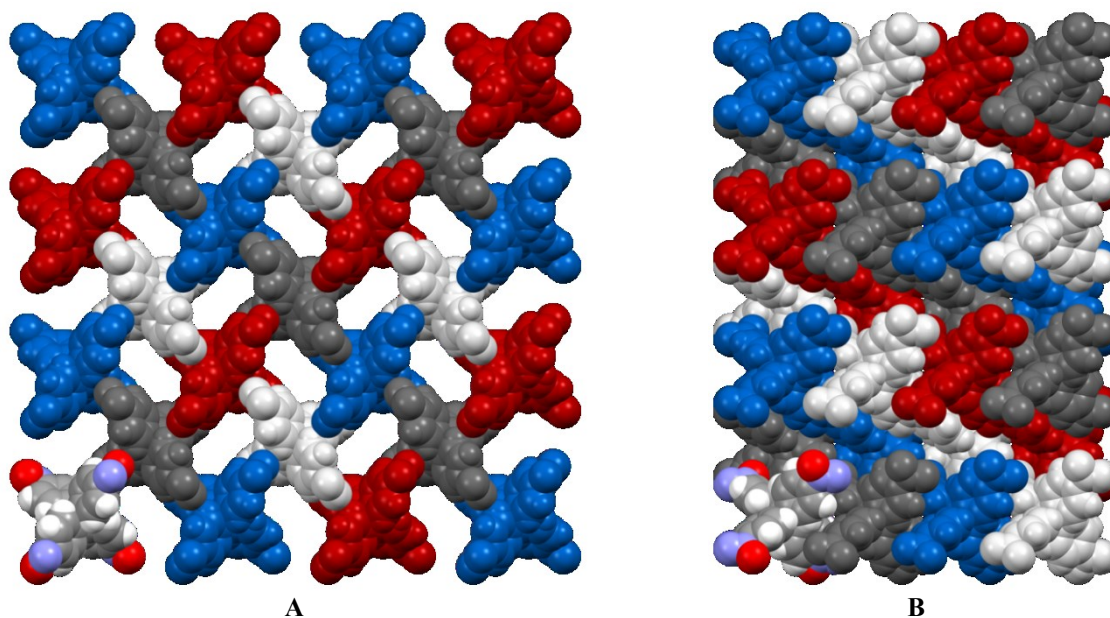


Figure 5.7. Représentations de la structure cristalline du NPN-1 illustrant (A) une vue selon l'axe c du cristal et (B) une vue selon l'axe b du cristal. Les réseaux diamantoïdes indépendants sont représentés en bleu, gris pâle, rouge et gris foncé. Un monomère est montré en couleurs atomiques standards.

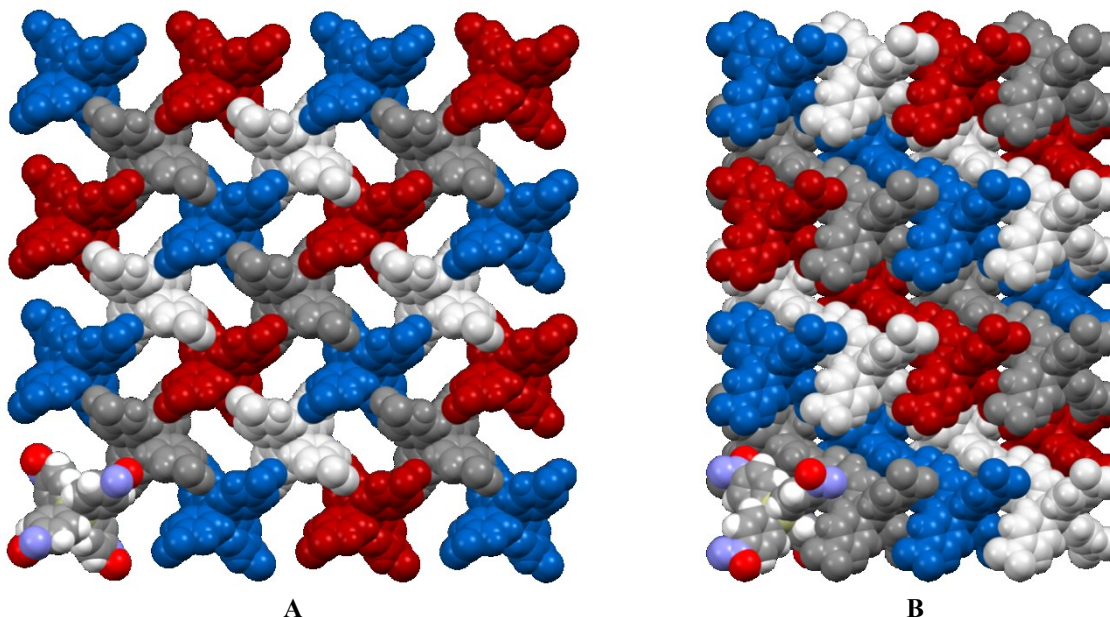


Figure 5.8. Représentations de la structure cristalline du NPN-2 illustrant (A) une vue selon l'axe c du cristal et (B) une vue selon l'axe b du cristal. Les réseaux diamantoïdes indépendants sont représentés en bleu, gris pâle, rouge et gris foncé. Un monomère est montré en couleurs atomiques standards.

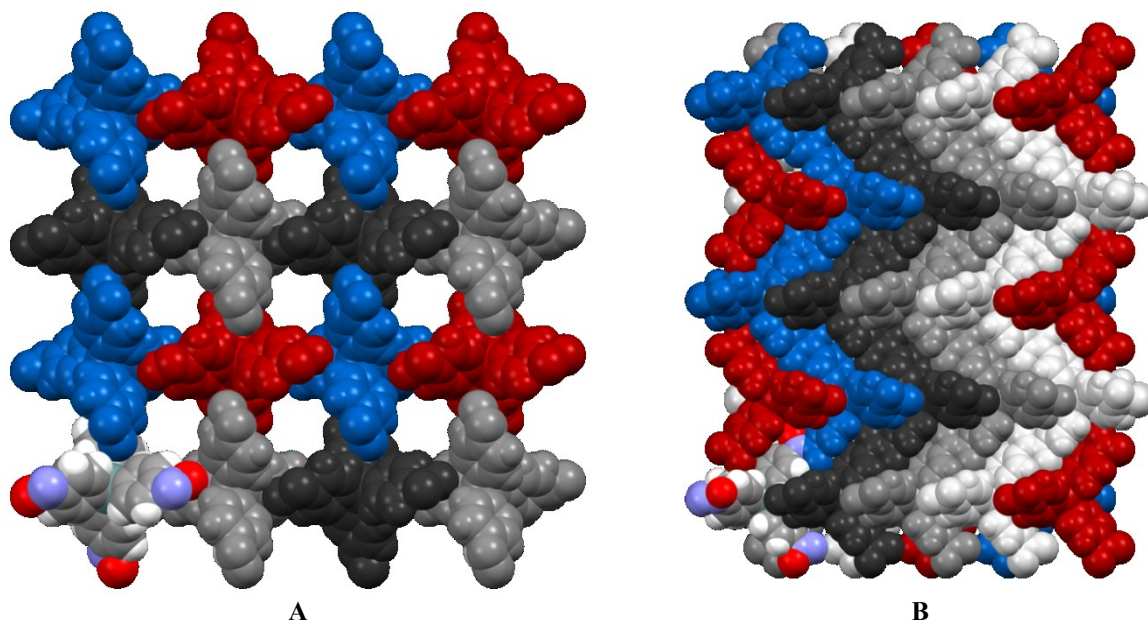


Figure 5.9. Représentations de la structure cristalline du NPN-4 illustrant (A) une vue selon l'axe c du cristal et (B) une vue selon l'axe b du cristal. Les réseaux diamantoïdes indépendants sont représentés en bleu, rouge et en teintes de gris. Un monomère est montré en couleurs atomiques standards.

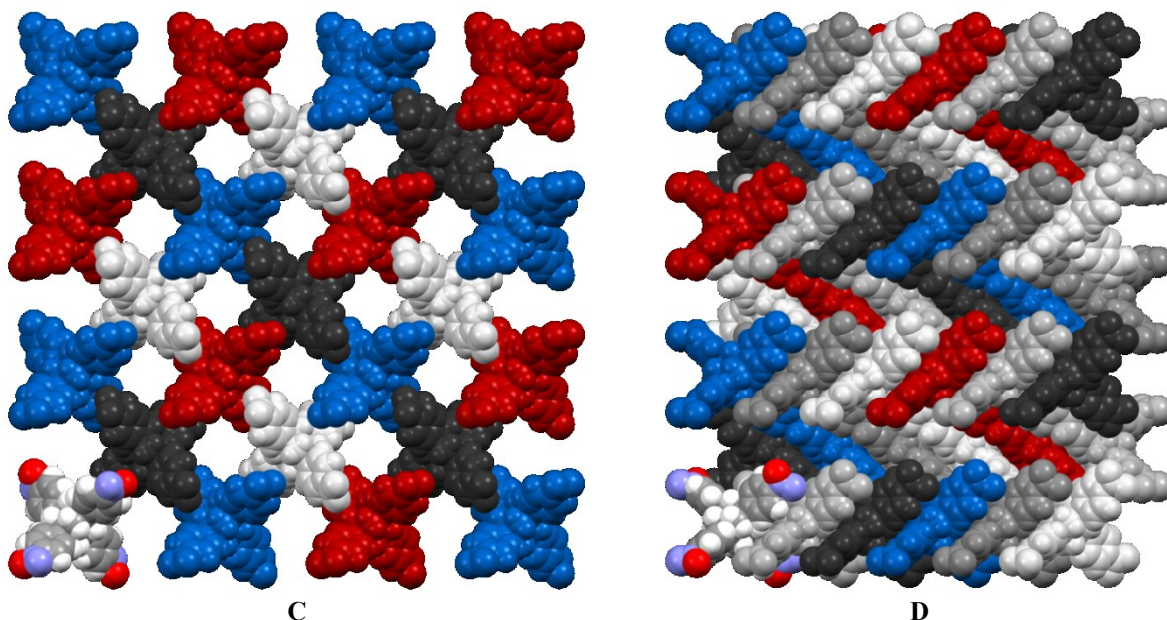


Figure 5.10. Représentations de la structure cristalline du NPN-3 illustrant (A) une vue selon l'axe c du cristal et (B) une vue selon l'axe b du cristal. Les réseaux diamantoïdes indépendants sont représentés en bleu, rouge et en teintes de gris. Un monomère est montré en couleurs atomiques standards.

Dans les NPNs, la longueur des liaisons N=N varie entre 1.238 Å et 1.332 Å alors que celle des liaisons N–O varie entre 1.229 Å et 1.329 Å (**Tableau 5.5**). Les valeurs typiques des longueurs de ces liaisons dans les *trans*-azodioxyarènes simples sont en moyenne d'environ 1.32 Å pour les liaisons N=N et d'environ 1.26 Å pour les liaisons N–O. Il apparaît donc que les liaisons azodioxy affichent ici une flexibilité importante pour accommoder la structure de ces réseaux.

Tableau 5.5. Paramètres structuraux caractéristiques des NPNs.

	$d_{\text{N=N}}$ (Å)	$d_{\text{N-O}}$ (Å)	$d_{\text{C-N}}$ (Å)	Distance internodale (Å)	Degré d'interpénétration	Volume accessible (%)
NPN-1	1.287	1.272	1.427	12.257	4	36
NPN-2	1.332	1.229	1.452	12.759	4	39
NPN-4	1.238	1.329	1.452	13.054	5	29
NPN-3	1.305	1.268	1.453	15.391	6	35

L'orientation mutuelle des cycles aromatiques liés aux groupes azodioxy est, dans les cas du NPN-1 et du NPN-2, approximativement perpendiculaire et chaque cycle aromatique adopte un angle d'environ 38° par rapport au groupement azodioxy (**Figure 5.11**). Au contraire, l'orientation relative des cycles aromatiques est plutôt parallèle dans les structures du NPN-4 et du NPN-3, où chaque cycle aromatique adopte des angles d'environ 31° et 36° par rapport au groupement azodioxy. Ces angles sont significativement inférieurs à ceux mesurés pour les *trans*-azodioxyarènes simples, qui sont en moyenne d'approximativement 70°. Une telle divergence est certainement le résultat de l'optimisation d'interactions C–H \cdots O²⁵⁴ entre les azodioxydes et les cycles aromatiques qui relient les réseaux indépendants entre eux dans ces structures. En effet, comme ces interactions sont à la fois très courtes et orientées de façon à ce que les dipôles interagissent significativement, elles sont par conséquent fortes et contribuent significativement à la stabilisation de la structure globale du cristal (**Figure 5.12**). La lente vitesse de polymérisation observée dans le tétrahydrofurane est possiblement une conséquence de la compétition entre le solvant et les azodioxydes dans la formation d'interactions C–H \cdots O.

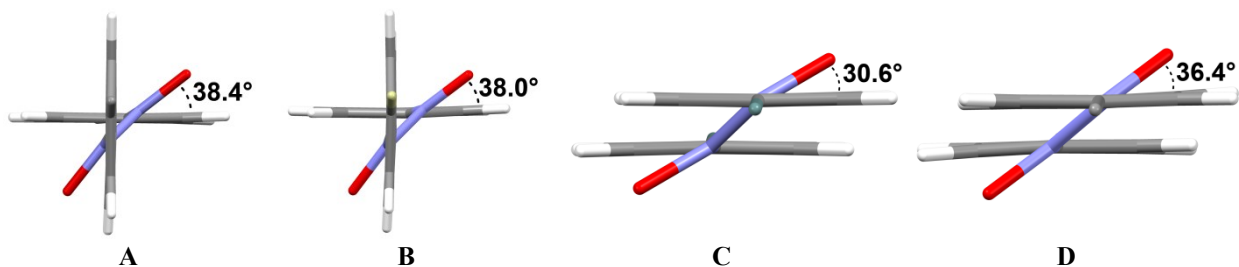


Figure 5.11. Orientation des cycles aromatiques des NPNs. (A) NPN-1, (B) NPN-2, (C) NPN-4 et (D) NPN-3.

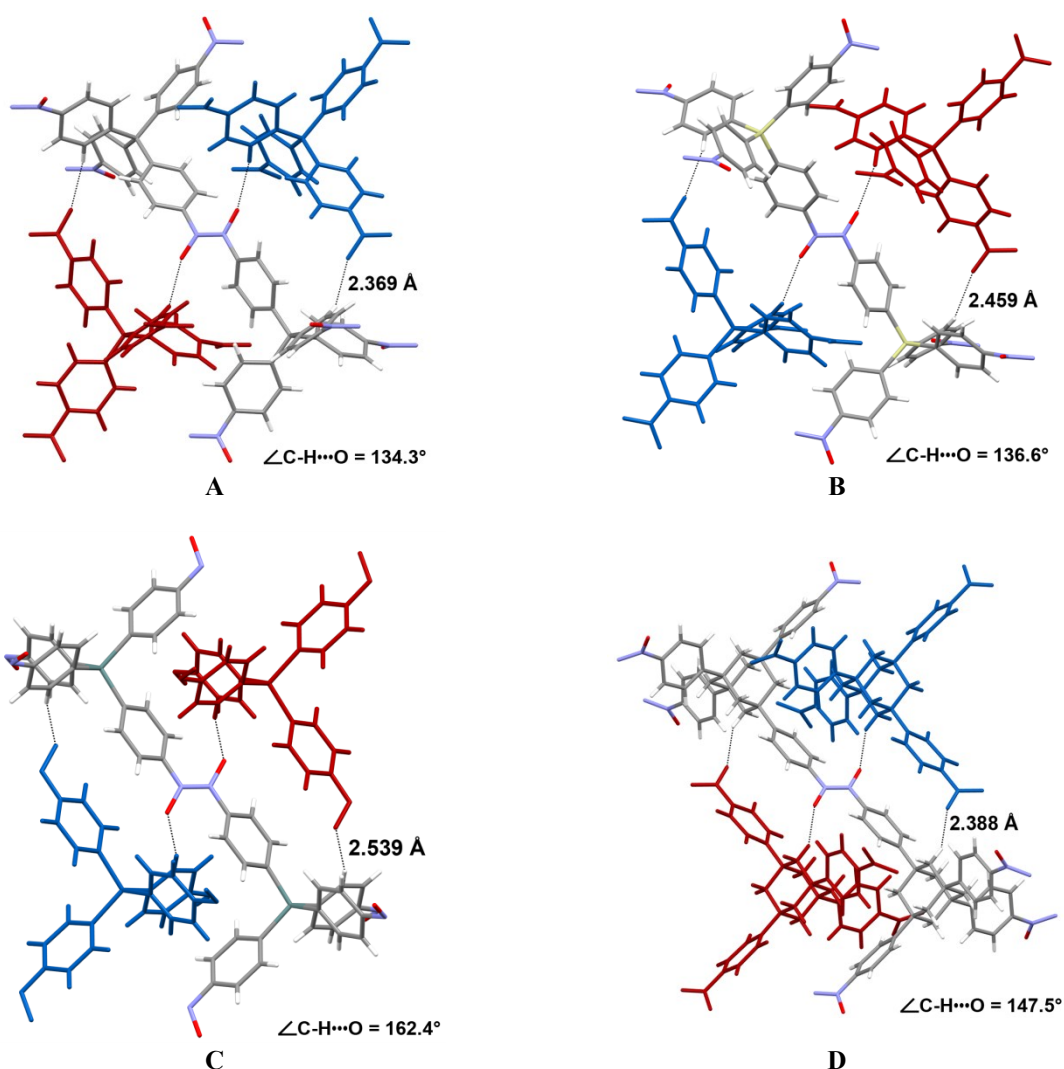


Figure 5.12. Représentations des structures cristallines des NPNs illustrant les interactions C–H···O reliant trois réseaux diamantoides indépendants (en rouge, en bleu et en couleurs atomiques standards). (A) NPN-1, (B) NPN-2, (C) NPN-4 et (D) NPN-3.

5.9.2 Diffraction des rayons X sur poudre

La résolution de la structure d'un cristal unique n'offre que peu d'information sur la composition globale des solides produits des polymérisations. Cependant, il est possible de confirmer l'uniformité d'un échantillon en comparant le diffractogramme de poudre des solides isolés à celui prédit par la structure cristalline résolue pour un monocristal. Dans le cas des réseaux covalents NPN-1 à NPN-3, des divergences importantes ont initialement été constatées entre les diffractogrammes expérimentaux et ceux calculés (**Figure 5.13**).

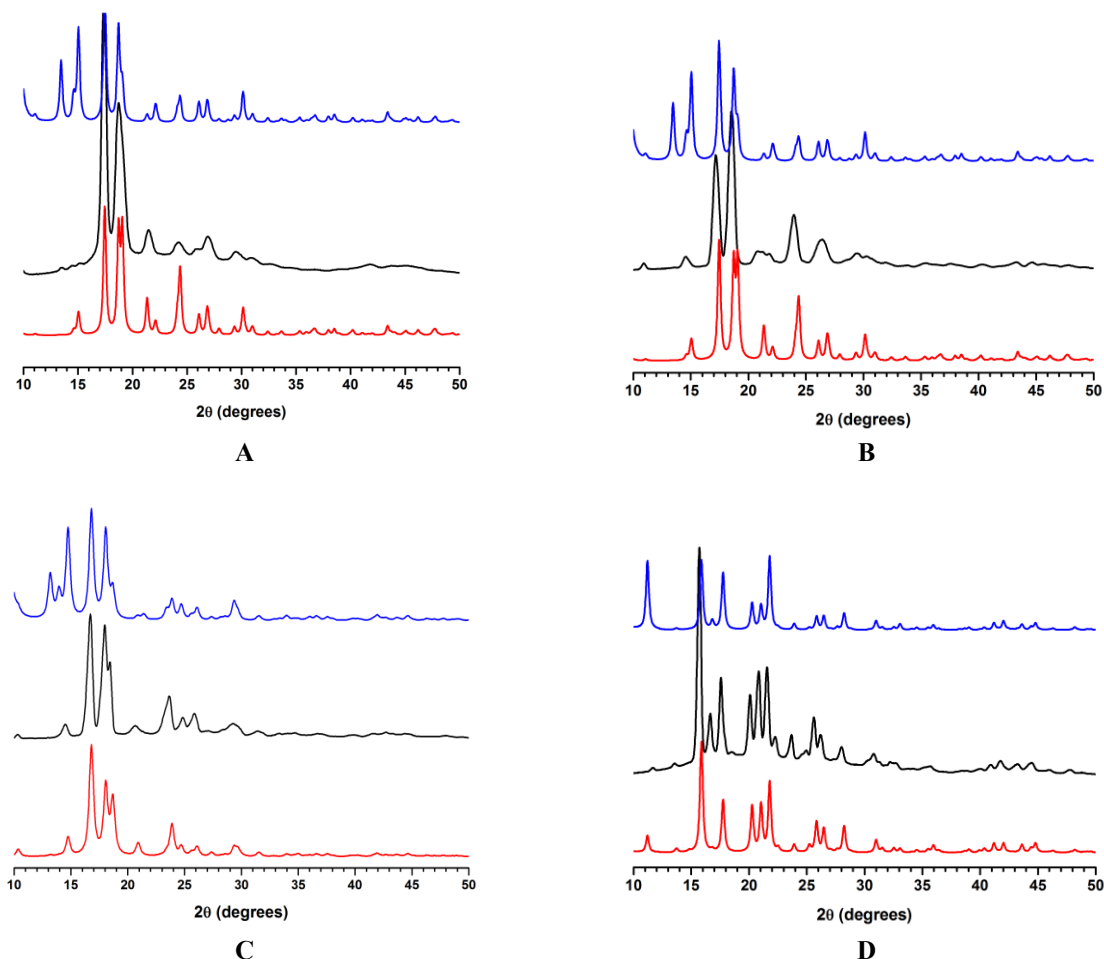


Figure 5.13. (A) Diffractogrammes de poudre de la structure cristalline du NPN-1(Mes). En bleu : diffractogramme calculé à 100 K; en noir : diffractogramme d'un échantillon microcristallin de NPN-1(Mes) mesuré à température ambiante; en rouge : diffractogramme calculé à 100 K en tenant compte de la présence de solvant inclus modélisé par des pseudoatomes. Comparaisons analogues pour (B) NPN-1(PhH), (B) NPN-2, et (D) NPN-3.

En modélisant des pseudoatomes dans les canaux de ces structures pour tenir compte de la présence de solvants inclus, nous avons observé l'extinction de certains pics de diffraction dans le diffractogramme calculé. Ainsi, une concordance qui confirme l'uniformité des phases solides isolées a dès lors pu être établie. Comme seule la structure du NPN-1(PhH) n'a pu être résolue par diffraction des rayons X, il a été important de confirmer que les cristaux de NPN-1(PhH) sont isostructuraux à ceux du NPN-1(Mes). Pour ce faire, nous avons comparé le diffractogramme de poudre d'un échantillon cristallin de NPN-1(PhH) à celui du NPN-1(Mes) et, une fois encore, une concordance a pu être établie en modélisant la présence de solvants invités par des pseudoatomes. Un léger déplacement de l'ensemble des pics de diffraction mesurés vers les plus petits angles suggère toutefois que cette structure est un peu plus compacte que celle du NPN-1(Mes). Enfin, précisons que des problèmes d'appareillage nous ont jusqu'à présent empêchés de mesurer le diffractogramme de poudre du NPN-4. Considérant que la morphologie des cristaux de NPN-4 est uniforme, nous sommes confiants qu'il sera éventuellement démontré que le NPN-4 est constitué d'une seule structure cristalline.

5.9.3 Spectroscopie IR et RMN à l'état solide

Les spectres infrarouges des réseaux covalents NPN-1 à NPN-4 montrent des bandes d'absorption caractéristiques de l'élongation N–O des groupements *trans* azodioxyde près de 1260 cm^{-1} et aucune bande intense correspondant à l'élongation N–O des groupes nitroso vers 1500 cm^{-1} . Ceci confirme que, dans ces solides cristallins, la polymérisation est virtuellement complète et qu'en principe, seule la surface contient des groupes nitroso terminaux. Puisque le tétrakis(4-nitrosophényl)méthane a été isolé sous une forme monomérique à l'état solide, il est possible de comparer son spectre avec celui du NPN-1 (**Figure 5.14**). On constate que la différence majeure entre ces deux spectres infrarouges est la disparition de la bande d'absorption à 1504 cm^{-1} et l'apparition de celle à 1257 cm^{-1} .

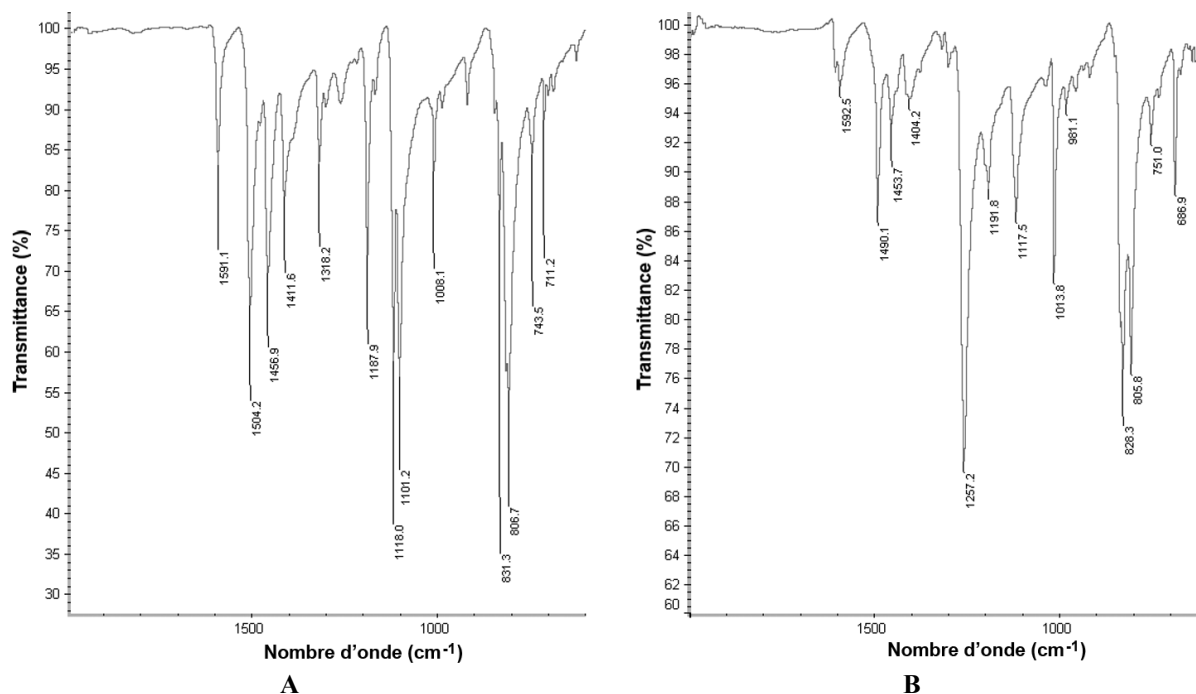


Figure 5.14. Spectres infrarouges (A) du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane et (B) du NPN-1(Mes).

Les spectres RMN ¹³C en phase solide du NPN-1(Mes) et du NPN-2 ne montrent aucun signal vers 165 ppm qui émanerait de la présence d'atomes de carbone directement liés à un groupe nitroso, ce qui supporte la conclusion que la polymérisation est pratiquement complète. En revanche, ceux du NPN-1(PhH) et du NPN-3 montrent chacun un signal de faible intensité vers 165 ppm, ce qui est sans doute causé par la perte des solvants invités qui a lieu à température ambiante et qui entraîne l'effondrement de la structure cristalline (*vide infra*). L'analyse des spectres ¹³C a permis de confirmer qu'une seule phase cristalline est présente dans les échantillons des réseaux covalents NPN-1(Mes) et NPN-2, tout en excluant la présence de phases amorphes. En effet, un seul signal par atome de carbone a été observé pour ces composés en RMN ¹³C et ceux-ci étaient remarquablement fins. Du même coup, la spectroscopie RMN en phase solide a permis d'identifier la nature des solvants inclus dans les NPNs. Aussi avons-nous pu affirmer la présence exclusive de mésitylène dans le NPN-1(Mes) et le NPN-2. En revanche, le NPN-1(PhH) contient du benzène et de l'éthanol alors que le NPN-3 contient du mésitylène et du tétrahydrofurane. Afin d'évaluer le positionnement des solvants invités dans les NPNs ainsi que leurs interactions faibles avec ces derniers, plusieurs

expériences RMN ont été effectuées. Les spectres RMN du NPN-1(PhH) et du NPN-3 sont compliqués tant par la présence de deux types de solvants invités, qui diminuent considérablement la symétrie de ces structures, que par des signaux causés par la dégradation de leur structure. Par conséquent, peu d'informations intéressantes ont pu en être tirées. Les spectres du NPN-1(Mes) et du NPN-2 sont plus simples et, compte tenu de leur composition quasi identique, ils sont très semblables. Dans le spectre ^{13}C du NPN-2, le fait qu'un signal fin et unique ait été observé pour chaque atome de carbone du mésitylène implique qu'il est présent dans un seul environnement de la structure cristalline (**Figure 5.15**). Une expérience CP-HETCOR ^{13}C - ^1H avec un long temps de contact (4 ms) a montré des corrélations spatiales entre les hydrogènes des méthyles du mésitylène avec les carbones directement liés aux azodioxydes. De plus, une autre corrélation spatiale, cette fois entre les hydrogènes en *ortho* des azodioxydes du NPN-2 et un carbone du mésitylène, a aussi été observée lors de cette expérience. Ceci suggère que des interactions $\text{C-H}\cdots\pi$ mutuelles sont présentes entre le mésitylène et le NPN-2. Par ailleurs, une expérience BABA ^1H SQ-DQ a permis de confirmer que la distance entre les atomes d'hydrogène du mésitylène et ceux du NPN-2 est inférieure à 3.5-4.0 Å, ce qui confirme la proximité spatiale entre eux. Enfin, une expérience NOESY avec un temps de mélange très court (10 ms) a non seulement permis de renforcer le constat d'une proximité spatiale, mais suggère en plus que le mésitylène est probablement fixe dans la structure à température ambiante. Ceci soutient encore davantage l'hypothèse que des interactions $\text{C-H}\cdots\pi$ statiques lient le mésitylène au NPN-2. Des conclusions similaires peuvent être tirées des spectres du NPN-1(Mes), qui sont présentés dans l'annexe 1.

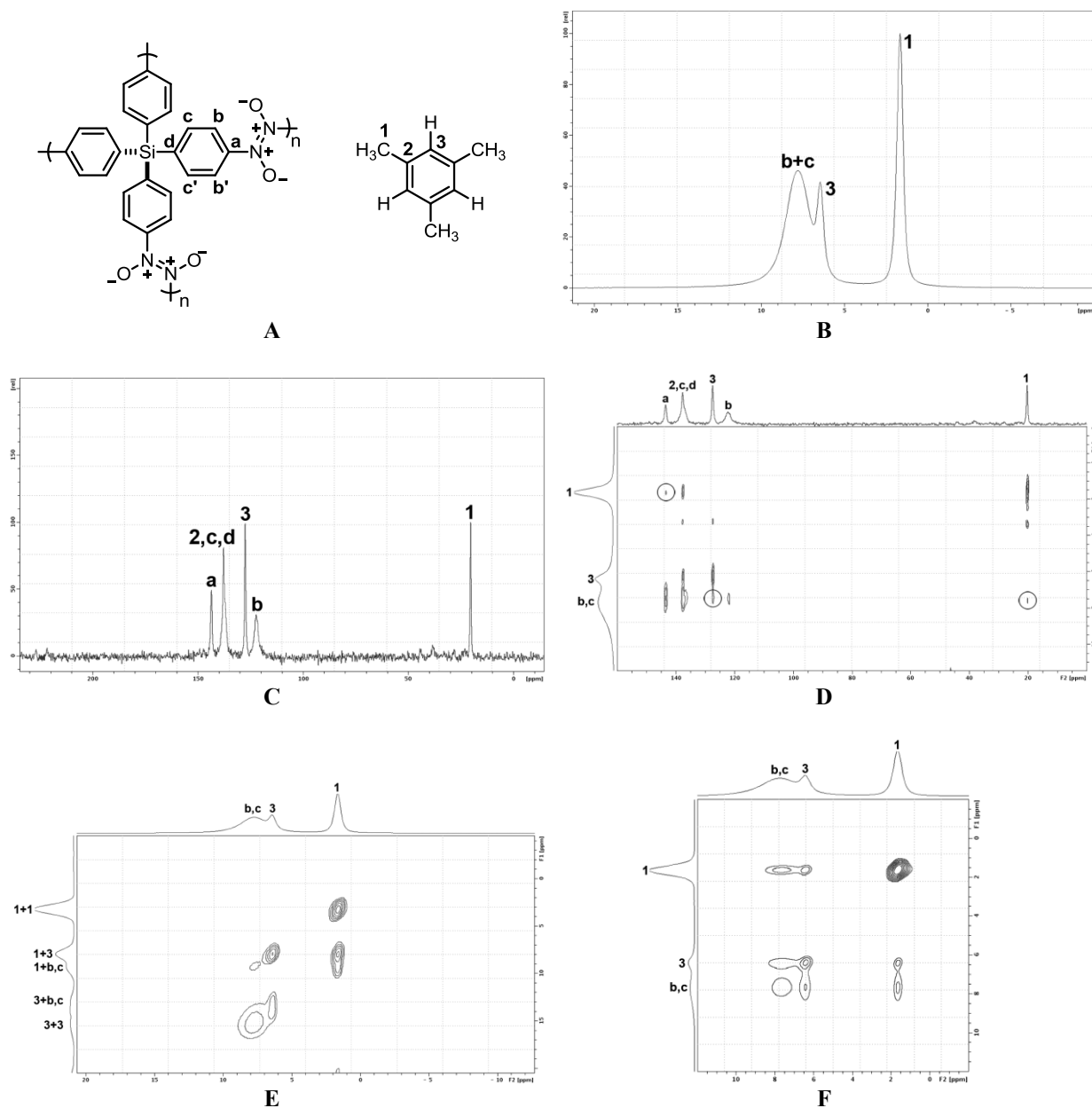


Figure 5.15. (A) Attribution des atomes d'hydrogène et de carbone du NPN-2 et du mésitylène invité. Spectres RMN du NPN-2 en phase solide : (B) ¹H MAS; (C) ¹³C CP-MAS; (D) HETCOR ¹³C-¹H CP-MAS avec un temps de contact de 4 ms où les corrélations importantes sont mises en évidence par des cercles noirs; (E) BABA ¹H SQ-DQ; (F) NOESY ¹H-¹H avec un temps de mélange de 10 ms.

5.9.4 Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique des NPNs a permis d'évaluer à la fois la proportion de solvants inclus dans ces structures et leur stabilité thermique. Par exemple, la perte de masse observée pour le NPN-1(Mes) entre 75 °C et 210 °C (20.6%) correspond assez bien à la perte attendue (21.6%) de la formule empirique $C_{25}H_{16}N_4O_4 \cdot C_9H_{12}$ (**Figure 5.17**).

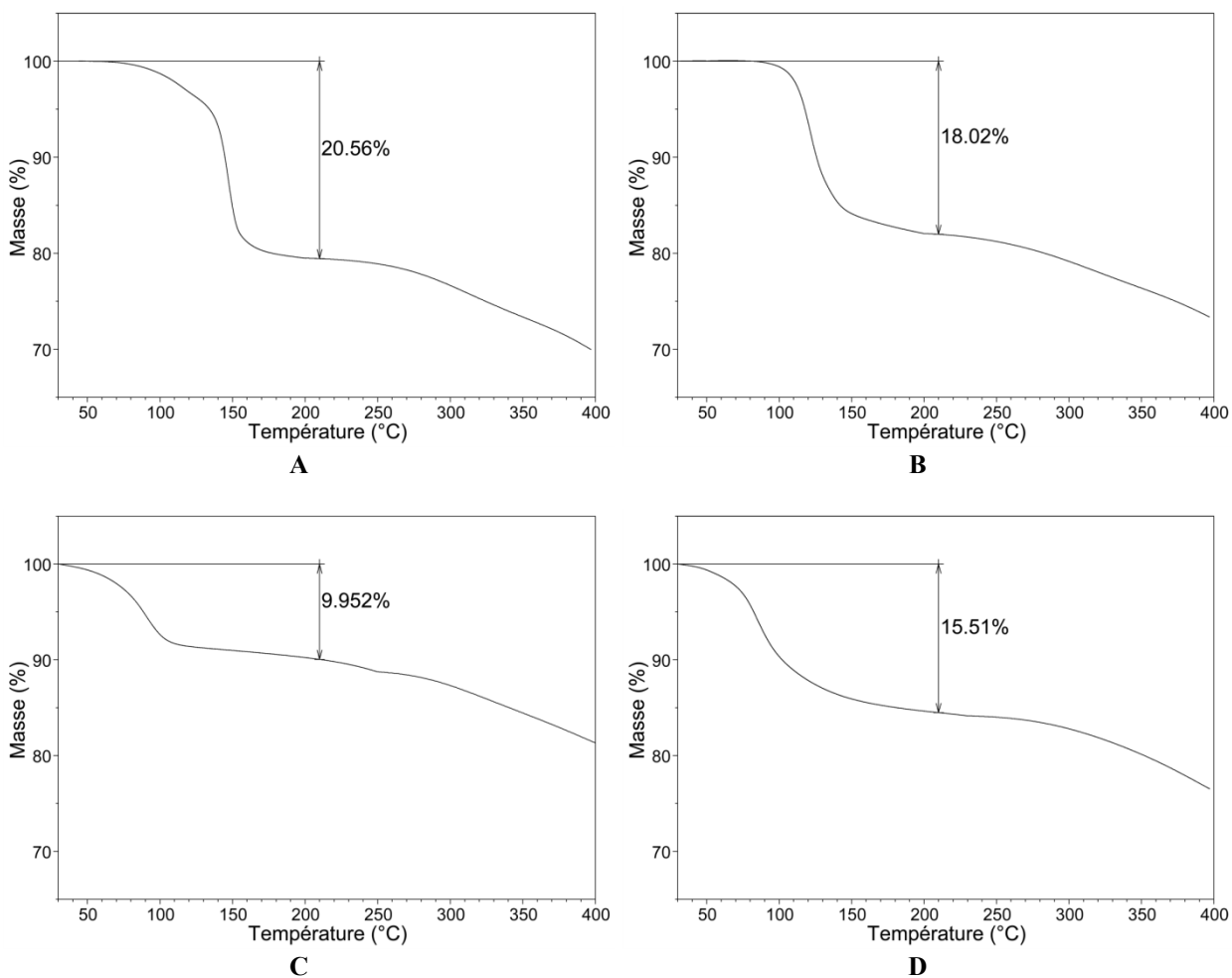


Figure 5.16. Analyses thermogravimétriques (taux de chauffage = 2 °C/min) (A) du NPN-1(Mes), (B) du NPN-2, (C) du NPN-4 et (D) du NPN-3.

De la même façon, les formules empiriques du NPN-2, du NPN-4 et du NPN-3 ont été estimées comme étant $C_{24}H_{16}N_4O_4Si \cdot C_9H_{12}$, $(C_{24}H_{16}GeN_4O_4)_4 \cdot 5C_2H_6O$ et $(C_{34}H_{28}N_4O_4)_5 \cdot 4C_9H_{12} \cdot C_4H_8O$, respectivement. Dans tous ces cas, l'analyse élémentaire de ces composés supporte ces formules déterminées par thermogravimétrie.

Le cas du NPN-1(PhH) se distingue des autres, car celui-ci peut être complètement désolvaté à une température inférieure à celle de la décomposition du réseau. En effet, la **Figure 5.17** montre que la totalité des solvants inclus dans le NPN-1(PhH) est évacuée entre 40 °C et 200°C et que ce dernier demeure stable jusqu'à environ 220°C. La perte de masse observée, 13.3%, correspond presque exactement à la perte attendue (13.4%) d'une formule empirique de $(C_{25}H_{16}N_4O_4)_3 \cdot 2C_6H_6 \cdot C_2H_5OH$ et, une fois encore, l'analyse élémentaire soutient cette estimation.

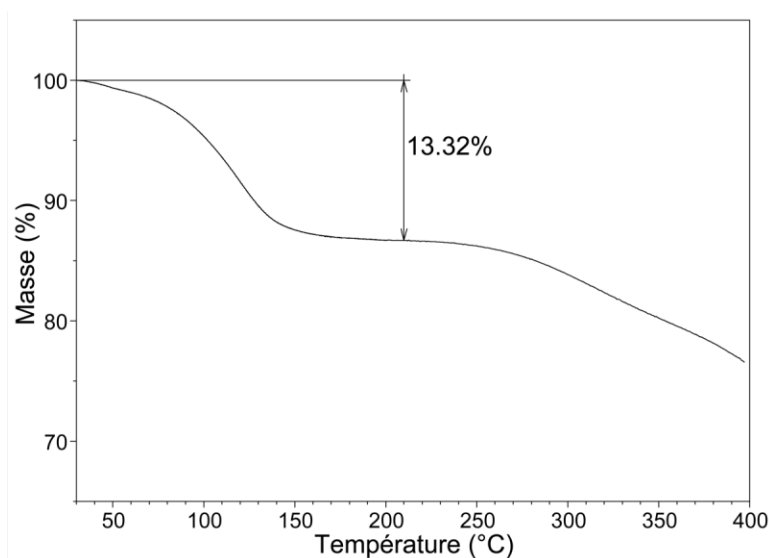


Figure 5.17. Analyse thermogravimétrique (taux de chauffage = 2 °C/min) du NPN-1(PhH).

5.9.5 Origine de la morphologie des cristaux

La symétrie tétragonale de la structure cristalline du NPN-1 permet d'indexer facilement les axes des cristaux puisque, dans la maille élémentaire, deux des trois axes sont identiques. Ainsi, la forme en prismes rectangulaires allongés qu'adoptent les cristaux de NPN-1 implique que, durant la polymérisation, la croissance du cristal selon l'axe c est plus rapide que celle selon les axes a et b (**Figure 5.18**). La source de ce phénomène provient certainement des différences entre la surface (001) du NPN-1 – soit celle entraînant la croissance de l'axe c – et les surfaces (100) et (010), soit celles entraînant la croissance des axes a et b .

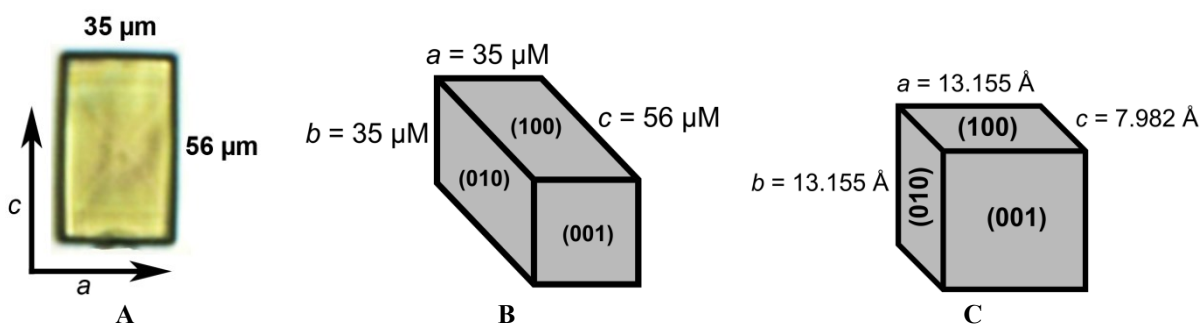


Figure 5.18. (A) Photographie et dimensions d'un cristal de NPN-1(Mes). (B) Représentation schématisée du cristal de NPN-1(Mes) et identification de ses surfaces par les indices de Miller. (C) Représentation schématisée de la maille élémentaire du NPN-1(Mes).

Une hypothèse pouvant expliquer ce comportement est que deux liaisons azodioxyde sont rapidement formées lors de l'addition d'une sous-unité de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane sur la surface (001) alors qu'une seule liaison azodioxyde est formée lors de l'addition d'une sous-unité aux surfaces (100) et (010) (**Figure 5.19**). Il s'ensuit que la polymérisation devrait être moins réversible lors de la croissance de l'axe c car le bris de deux liaisons sera cinétiquement défavorable comparativement au bris d'une seule liaison. Les autres NPNs partagent tous ces mêmes caractéristiques structurales, d'où l'observation du même comportement dans presque tous ces cas. Cet effet est beaucoup moins prononcé dans le cas du NPN-2 où le taux de croissance des trois axes est presque égal.

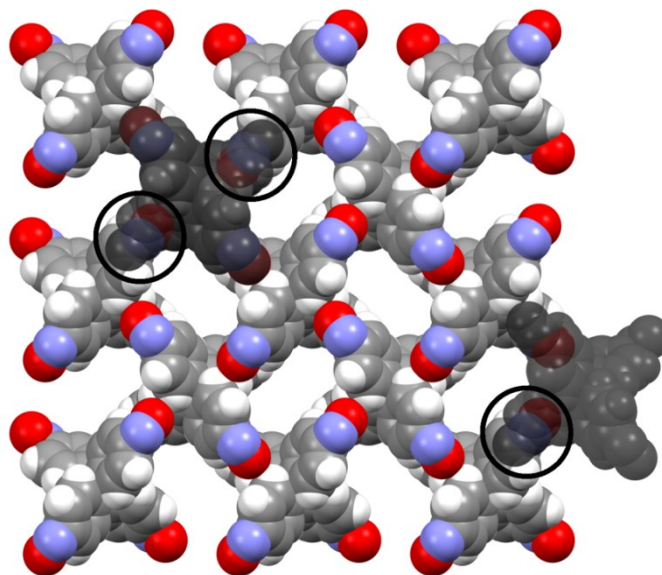


Figure 5.19. Représentation de la surface (001) de la structure cristalline du NPN-1 illustrant, en noir, l'addition de sous-unités de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane. Les cercles noirs indiquent où les liaisons azodioxyde sont formées.

5.9.6 Distribution de la masse molaire

Il est possible d'estimer la masse molaire des NPNs en mesurant les dimensions d'un monocristal et en le comparant au volume et au nombre de monomères inclus dans la maille élémentaire correspondante. Ainsi, on peut calculer le nombre total de monomères et, en tenant compte du degré d'interpénétration, évaluer la masse molaire de chaque réseau diamantoïde indépendant. Pour le cristal de NPN-1(Mes) représenté à la **Figure 5.18**, on estime à $1.1 \times 10^{16} \text{ g mol}^{-1}$ la masse molaire de chacun des quatre réseaux diamantoïdes qui le constituent. L'analyse de 300 monocristaux sélectionnés aléatoirement d'un échantillon cristallin de NPN-1(Mes), cristallisé dans un mélange 3:2 (v/v) de mésitylène et d'éthanol à une concentration de 4 mM, montre une faible polydispersité (1.18) et une distribution approximativement normale de la masse molaire (**Figure 5.20**). De la même façon, l'analyse de 200 monocristaux d'un échantillon cristallin de NPN-2, cristallisé dans un mélange 3:2 (v/v) de mésitylène et de méthanol à une concentration de 8 mM, montre polydispersité encore plus basse (1.10) ainsi qu'une distribution approximativement normale de la masse molaire.

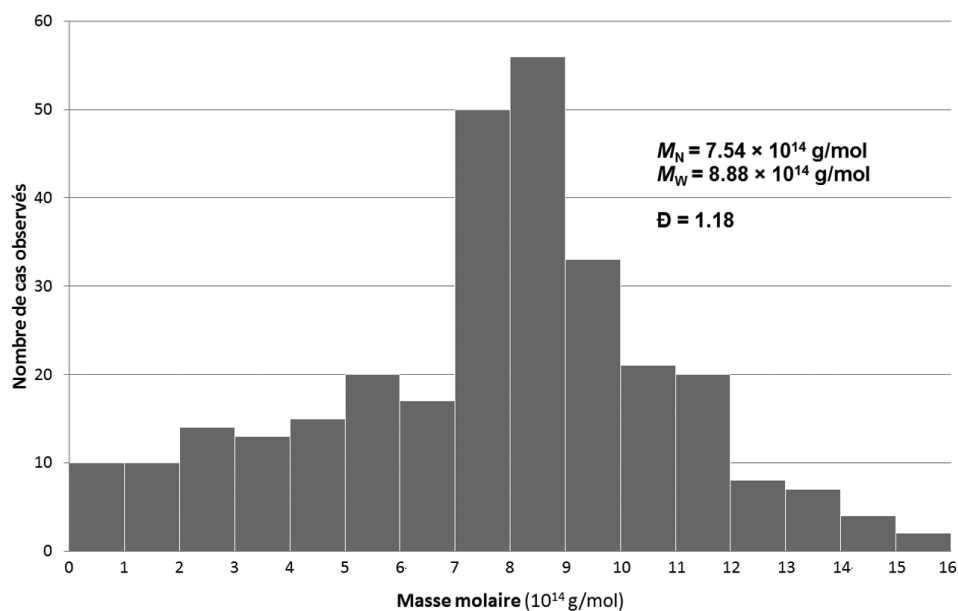


Figure 5.20. Distribution de la masse molaire et polydispersité du NPN-1(Mes) mesurées par l'analyse de monocristaux par microscopie optique.

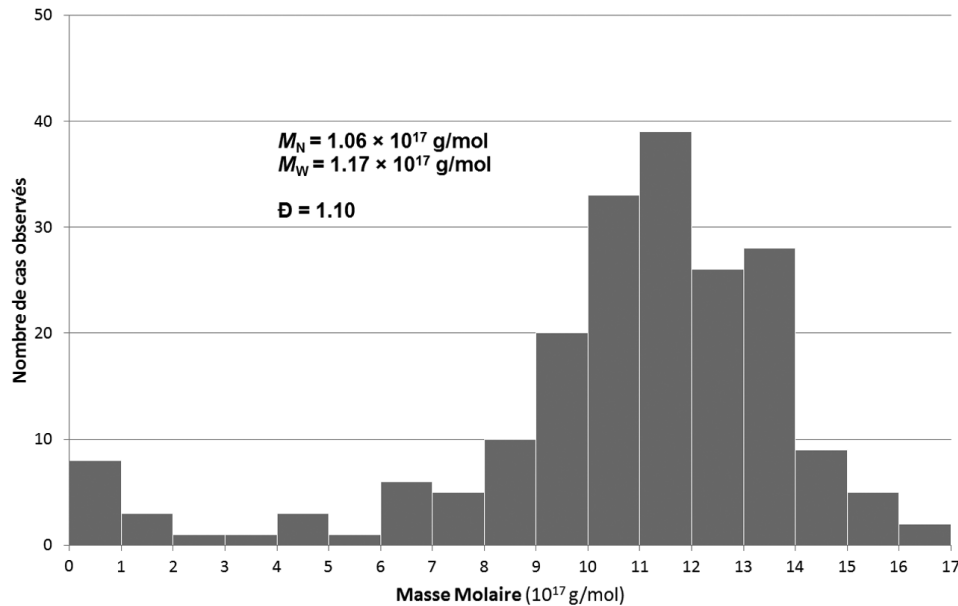


Figure 5.21. Distribution de la masse molaire et polydispersité du NPN-2 mesurées par l'analyse de monocristaux par microscopie optique.

Les distributions de la masse molaire du NPN-1(Mes) et du NPN-2 sont consistantes avec un mécanisme de polymérisation en chaîne où une seule étape de nucléation a eu lieu. Au contraire, la distribution de la masse molaire du NPN-1(PhH) est plutôt consistante avec un mécanisme de polymérisation en chaîne où au moins deux étapes de nucléation ont eu lieu (**Figure 5.22**). En effet, l'analyse de 200 monocristaux de NPN-1(PhH) montre deux distributions distinctes. Il en découle que la polydispersité de cet échantillon cristallin (1.67) est supérieure à celles du NPN-1(Mes) et du NPN-2. Des tentatives de résolution de la structure d'un monocristal de NPN-1(PhH) par diffraction des rayons X ont d'ailleurs montré que certains de ces cristaux sont maclés, ce qui offre une piste intéressante pour élucider ce phénomène. Malgré tout, son origine demeure encore énigmatique, et sa compréhension requerra sans doute plusieurs expériences.

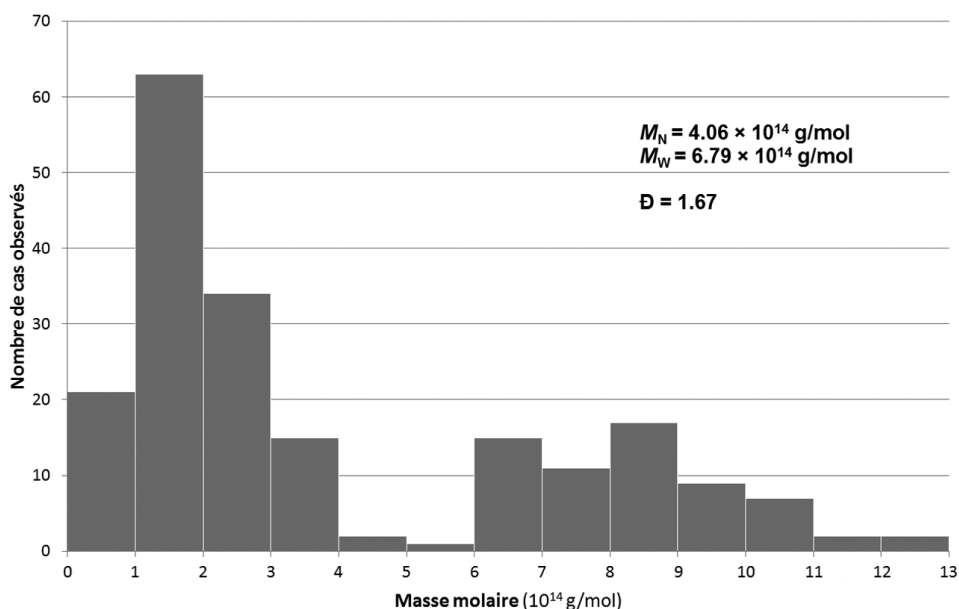


Figure 5.22. Distribution de la masse molaire et polydispersité du NPN-1(PhH) mesurées par l'analyse de monocristaux par microscopie optique.

5.10 Évacuation des solvants invités du NPN-1(PhH)

Afin de mesurer la porosité permanente des NPNs, il est nécessaire d'évacuer la totalité des solvants invités dans leur structure. Dans un premier temps, nous avons tenté d'éliminer ces solvants en exposant les NPNs à un haut vide. Toutefois, ces conditions ne se sont pas avérées suffisantes : même en maintenant les NPNs sous un vide dynamique de 0.01 mmHg durant 48 h, les analyses thermogravimétriques n'indiquaient aucuns changements significatifs dans la composition de ces échantillons. Ainsi, dans un deuxième temps, nous avons tenté d'échanger les solvants invités par d'autres, ceux-là potentiellement plus volatils. Pour ce faire, nous avons laissé macérer le NPN-1(Mes) dans différents solvants – en occurrence l'acétone, le tétrahydrofurane, le dichlorométhane et l'acétonitrile – durant des périodes variant entre un jour et une semaine. Une fois filtrés et séchés sous haut vide, les solides récupérés de ces expériences montraient encore non seulement la présence de mésitylène, mais aussi la même quantité qu'avant les tentatives d'échange. Cette absence d'échange est potentiellement une conséquence du mécanisme d'échange en file unique qui doit avoir lieu.²⁵⁵ En effet, la taille des pores du NPN-1 est approximativement la même que celle même du mésitylène et, par conséquent, un problème cinétique inévitable survient lors de l'échange des solvants invités. Les conditions relativement douces ayant échoué, nous nous sommes alors rabattus, dans un troisième temps, sur l'évacuation thermique des solvants invités. Parmi les NPNs produits de la polymérisation des monomères tétraédriques, seul le NPN-1(PhH) demeure stable jusqu'à une température où les solvants inclus peuvent en être évacués. Ultimement, il a été nécessaire de chauffer un échantillon cristallin de NPN-1(PhH) à 130 °C pendant trois heures sous haut vide afin d'évacuer entièrement la structure (**Figure 5.23**). L'analyse élémentaire du solide ainsi obtenu a confirmé la perte des solvants invités et la composition attendue. Bien qu'une perte de masse soit observée dès environ 30 °C pour le NPN-1(PhH) fraîchement préparé, la température minimale requise pour évacuer les solvants invités augmente ensuite régulièrement en fonction de la quantité de solvant évacué. L'augmentation régulière de cette température minimale est probablement causée par l'effondrement de la structure cristalline, d'abord confinée à la surface, puis propagée vers le cœur des cristaux. Ainsi, on peut comprendre pourquoi l'évacuation des solvants invités requiert des conditions graduellement plus vigoureuses à mesure qu'ils sont séparés du NPN-1(PhH) (**Schéma 5.9**).

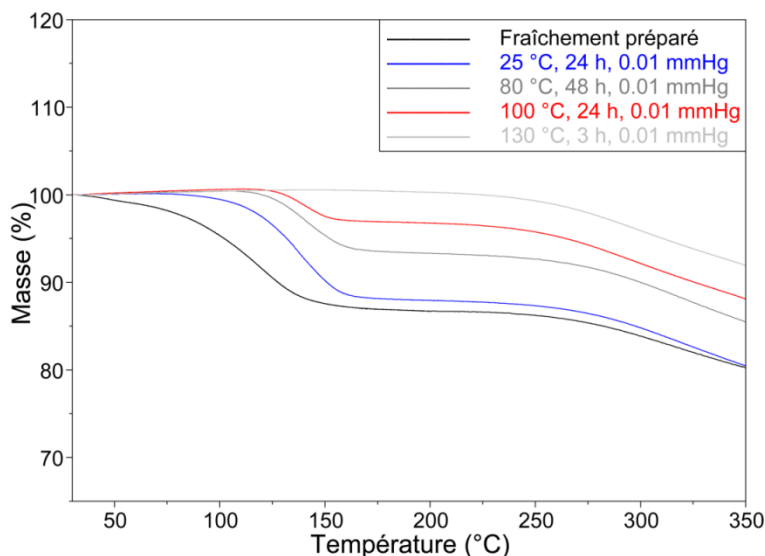


Figure 5.23. Analyses thermogravimétriques (taux de chauffage variables) du NPN-1(PhH) traité dans différentes conditions.

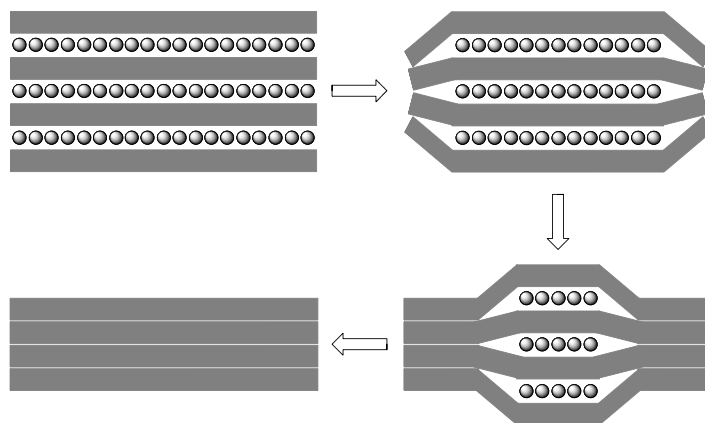


Schéma 5.9. Illustration de l'effondrement graduel de la structure du NPN-1(PhH) lors de l'évacuation thermique des solvants invités. Les barres grises représentent une coupe transversale du NPN-1(PhH) selon le plan (010) alors que les ronds gris représentent les solvants invités.

L'effondrement de la structure cristalline du NPN-1 dans ces conditions vigoureuses a été confirmé par diffraction des rayons X sur poudre. En effet, cette expérience a montré que le NPN-1 libéré de ses solvants invités est majoritairement amorphe. Les spectres RMN en phase solide ont aussi confirmé la perte de cristallinité étant donné l'élargissement significatif des

signaux alors enregistrés. De plus, l'analyse porosimétrique par adsorption de l'azote à 77 K de celui-ci a montré que sa surface accessible (BET) n'était que de $1.39 \text{ m}^3/\text{g}$. Il est utile de mentionner que l'effondrement de la structure des NPNs à la surface peut expliquer pourquoi aucun échange de solvants n'a été observé lors des expériences de macération dans différents solvants. En effet, il est possible que la surface des cristaux de NPN se soit déjà effondrée dès le moment où ils ont été isolés et séchés à l'air. Le spectre infrarouge du NPN-1 dont les solvants invités ont été évacués montre que l'absorbance correspondant à l'élongation N–O, initialement présente à 1257 cm^{-1} dans le NPN-1(PhH), apparaît plutôt comme une série de pics larges entre 1260 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} (**Figure 5.24**). Ce déplacement vers les plus hautes valeurs de nombre d'onde suggère un renforcement des liaisons N–O et donc, par extension, un affaiblissement des liaisons N=N. On peut alors supposer que l'effondrement du NPN-1(PhH) se produit, du moins en partie, par la déformation des liaisons azodioxydes.

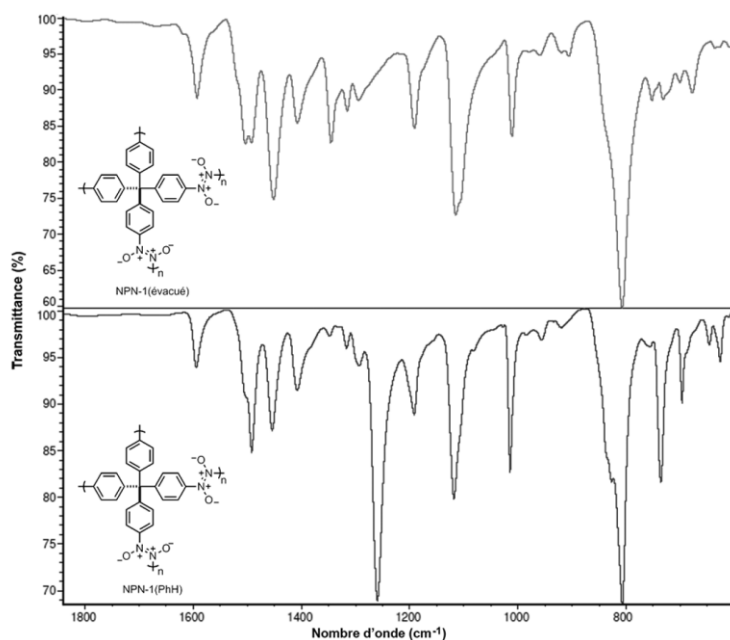


Figure 5.24. Comparaison des spectres IR du NPN-1(PhH) (en bas) et du NPN-1 dont les solvants invités ont été évacués à 130°C (en haut).

5.11 Copolymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane avec le tétrakis(4-nitrosophényl)silane

Étant donné que le NPN-1(Mes) et le NPN-2 sont constitués de réseaux diamantoïdes isostructuraux et qu'ils cristallisent avec le même degré d'interpénétration en incluant la même quantité de mésitylène, il semblait intéressant de réaliser une expérience où leurs monomères correspondants – le tétrakis(4-nitrosophényl)méthane et le tétrakis(4-nitrosophényl)silane – seraient tous deux présents dans une même solution afin de confirmer si un copolymère allait alors être produit. Ainsi, les tétrahydroxylamines **4.2** et **4.45b** ont été mélangées dans des proportions molaires variables (1:3, 1:1 et 3:1) puis oxydées par le réactif de Fétizon dans un mélange 3:2 (v/v) de mésitylène et de méthanol pour fournir des solutions vertes des deux monomères (**Schéma 5.10**).

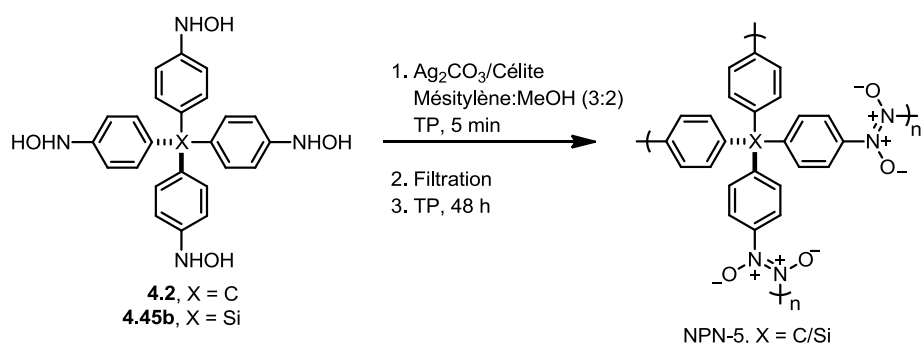


Schéma 5.10. Copolymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane avec le tétrakis(4-nitrosophényl)silane à partir de solutions générées par l'oxydation de mélanges des tétrahydroxylamines **4.2** et **4.45b**.

Dans les trois cas, le NPN-5 a cristallisé sous la forme de monocristaux. La morphologie des cristaux de NPN-5 obtenus lors de ces expériences diffèrent toutefois de celles du NPN-1(Mes) et du NPN-2 (**Figure 5.25**). Elle est en fait à mi-chemin entre celle du NPN-1(Mes) et du NPN-2; il était donc déjà clair qu'un nouveau réseau covalent, nommé NPN-5, avait été produit lors de cette expérience. Dans l'expérience où 75% de la tétrahydroxylamine **4.2** était présente, des cristaux verts de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane ont aussi cristallisés durant la

polymérisation. Malgré la présence de tétrakis(4-nitrosophényl)silane, la structure de ces cristaux verts ne contiennent qu'au plus 2% de tétrakis(4-nitrosophényl)silane, tel que déterminé par diffraction des rayons X. Étant donné cette compétition indésirable, nous n'avons pas analysé les cristaux de NPN-5 obtenus lors de cette expérience. La diffraction des rayons X sur les monocristaux obtenus lors des deux autres expériences a confirmé la présence des deux monomères dans la structure du NPN-5; les détails des données cristallographiques sont rapportés au **Tableau 5.6**.

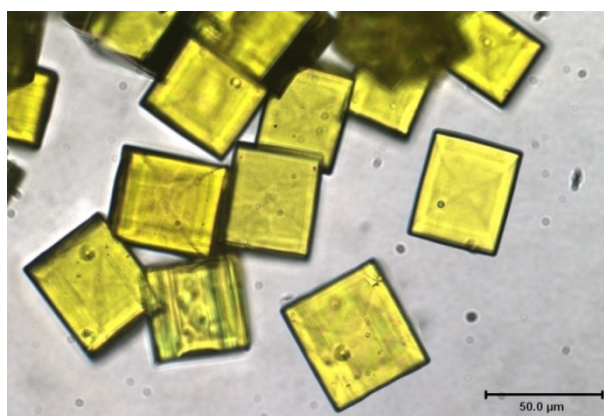


Figure 5.25. Photographie de cristaux de NPN-5 obtenus d'un mélange 1:1 (mol/mol) de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane et de tétrakis(4-nitrosophényl)silane en solution dans un mélange 3:2 (v/v) de mésitylène et de méthanol.

Tableau 5.6. Données cristallographiques du réseau covalent NPN-5 produit à partir de mélanges de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane et de tétrakis(4-nitrosophényl)silane dans des proportions molaires 1:1 et 1:3, respectivement.

	NPN-5	NPN-5
Composition	$(C_{25}H_{16}N_4O_4)_{25}(C_{24}H_{16}N_4O_4Si)_{75}$	$(C_{25}H_{16}N_4O_4)_{54}(C_{24}H_{16}N_4O_4Si)_{46}$
Système cristallin	Tétragonal	Tétragonal
Groupe d'espace	P4b2	P4b2
<i>a</i>	13.330(3) Å	13.3417(10) Å
<i>b</i>	13.330(3) Å	13.3417(10) Å
<i>c</i>	8.233(2) Å	8.1639(7) Å
α	90°	90°
β	90°	90°
γ	90°	90°
<i>Z</i>	2	2
Volume	1462.91 Å ³	1453.18 Å ³
<i>R</i> ₁ (obs.)	0.0966	0.0946

Tout comme c'était le cas du NPN-1(Mes) et du NPN-2, le NPN-5 cristallise dans le groupe d'espace tétragonal $P\bar{4}b2$ où des quatre réseaux diamantoïdes indépendants sont interpénétrés. Les longueurs des axes des mailles se situent entre celles mesurées pour le NPN-1(Mes) et le NPN-2 et l'optimisation de la structure cristalline des deux échantillons de NPN-5 montre que les proportions des deux monomères dans les cristaux reflètent la proportion molaire en solution. De plus, l'étude cristallographique du NPN-5 concorde avec la formation d'une solution solide par copolymérisation où les monomères sont positionnés aléatoirement dans la structure cristalline.

5.12 Conclusion

La polymérisation des composés polynitroso a été réalisée directement des solutions d'oxydation des poly(*N*-arylhydroxylamines) et les conditions propices à la polymérisation des monomères ont pu être identifiées. Dans tous les cas étudiés, des solides jaunes formés d'azodioxydes ont été isolés lors de ces expériences, ce qui confirme que leur association est favorisée à température ambiante. La plupart de ces solides sont toutefois des poudres de faible cristallinité. Cependant, quatre réseaux covalents – nommés NPN-1, NPN-2, NPN-3 et NPN-4 – ont pu être isolés sous la forme de monocristaux de dimensions variant entre 30 μm et 500 μm . Bien que ces dimensions soient modestes, elles sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur aux réseaux organiques covalents synthétiques connus et il a donc été possible de résoudre la structure de ces cristaux par diffraction de rayons X sur monocristal, ce qui n'avait jamais été possible dans le passé. L'uniformité des NPNs a été confirmée par diffraction des rayons X sur poudre et leurs compositions ont pu être déterminées par la combinaison d'expériences de spectroscopie RMN à l'état solide, d'analyses thermogravimétriques et d'analyses élémentaires. L'échange des solvants invités dans les NPNs a échoué et cet échec a été attribué à deux causes possibles : soit une cinétique défavorable causée par un mécanisme d'échange en file unique, soit en raison de l'empilement compact de la surface des cristaux. L'évacuation thermique du NPN-1(PhH) a pu être réalisée, mais l'analyse porosimétrique du solide produit par cette méthode a confirmé qu'il n'était pas poreux. Une hypothèse a été émise pour expliquer l'origine de la morphologie des cristaux et, dans un même temps, la

distribution de la masse molaire du NPN-1 et du NPN-2 a été mesurée. Nous avons ainsi montré que les cristaux de NPNs sont remarquablement uniformes et que les réseaux diamantoïdes qui les composent ont des masses moléculaires extrêmement élevées (10^{14} - 10^{17} g/mol). Enfin, une expérience de copolymérisation a montré que des mélanges de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane et de tétrakis(4-nitrosophényl)silane forment des structures cristallines où les monomères sont statistiquement distribués.

Grâce à nos travaux, des réseaux organiques covalents sont disponibles pour la première fois sous la forme de monocristaux qui peuvent être caractérisés en détails par diffraction des rayons X sur monocristal. Notre stratégie, qui consiste en l'utilisation de monomères ayant la capacité de polymériser spontanément par un processus additif réversible, semble donc prometteuse pour obtenir de nouveaux réseaux covalents monocristallins à partir de composés polynitroso ou d'autres monomères de nature similaire. De plus, les résultats présentés au cours de ce chapitre établissent un lien entre la science des polymères et la chimie supramoléculaire, en illustrant comment des structures ordonnées covalentes ou non covalentes peuvent toutes deux être construites de façon prévisible.

*What we observe as material bodies and forces are nothing
but shapes and variations in the structure of space.*
– Erwin Schrödingerⁱ

Chapitre 6

Structure des composés nitroso à l'état cristallin

6.1 Introduction

Au cours de nos recherches sur la polymérisation des composés polynitroso, nous avons observé à quelques reprises la formation de cristaux verts dont nous avons résolu la structure cristalline par diffraction des rayons X. L'analyse de ces structures cristallines, constituées de la forme monomérique des composés nitroso, peut nous renseigner sur les raisons pour lesquelles ces composés n'ont pas plutôt cristallisé sous la forme d'azodioxydes. En effet, compte tenu que la cristallisation de la forme monomérique des composés polynitroso est en compétition avec la polymérisation de ces mêmes composés, la stabilité de ces structures cristallines est certainement un des facteurs en cause. Ainsi, par une approche d'ingénierie cristalline, la compréhension des interactions intermoléculaires auxquelles participent les nitrosoarènes peut permettre d'envisager les effets qu'auraient de légères modifications à la structure de ces composés. Aussi, dans ce chapitre, les structures cristallines des composés mono-, di- et polynitroso rencontrés au cours des chapitres précédents seront-elles analysées en détails. Il est important de noter que nous avons retenu la différence entre les distances interatomiques et les sommes des rayons de van der Waals comme principal critère pour évaluer de l'importance des interactions faibles à l'état cristallin. Bien que ce critère ait été

ⁱ « Ce que nous observons comme corps matériels et forces ne sont rien d'autres que formes et variations dans la structure de l'espace. » W. Moore, *Schrödinger: Life and Thought*, 1992.

assujetti à une critique,²⁵⁶ celle-ci était surtout portée aux cas des éléments métalliques et le critère que nous employons demeure le standard par lequel sont évaluées la grande majorité des interactions faibles à l'état solide.²⁵⁷

6.2 Nitrosoarènes : interactions faibles à l'état cristallin

Nous l'avons vu au chapitre 2, le groupe nitroso interagit fortement avec les cycles aromatiques par résonance et, dans une moindre mesure, par effet inductif. La combinaison des deux atomes électronégatifs maintenus par des liaisons σ et π qui composent le groupe nitroso fait en sorte qu'une séparation importante de la densité électronique est présente dans les nitrosoarènes. La carte du potentiel électrostatique du nitrosobenzène illustre d'ailleurs remarquablement ce phénomène (**Figure 6.1**).²⁵⁸ Ainsi, il n'est pas surprenant que les nitrosoarènes interagissent de façon similaire aux benzaldéhydes et autres dérivés carbonyles aromatiques, c'est-à-dire en participant à des interactions dipolaires de type $C-H \cdots \pi$ et $C-H \cdots O$. De plus, la distribution de la densité électronique des nitrosoarènes laisse supposer que des interactions $C-H \cdots N$ et des empilements π entre le cycle aromatique et le groupement nitroso – particulièrement l'atome d'oxygène – devraient être stabilisants (**Figure 6.2**).

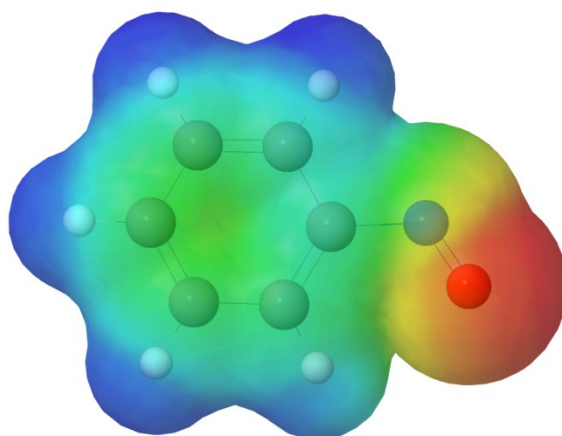


Figure 6.1. Carte du potentiel électrostatique du nitrosobenzène.

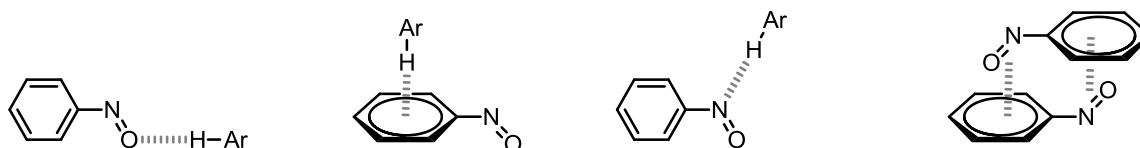


Figure 6.2. Principales interactions faibles des nitrosoarènes prédites par le potentiel électrostatique du nitrosobenzène.

Compte tenu de la propension qu'ont les nitrosoarènes à former des dimères à l'état solide, relativement peu d'exemples de ces composés ont été cristallisés sous une forme monomérique. On peut néanmoins conclure que les interactions $C-H\cdots O$ sont dominantes dans l'association des nitrosoarènes à l'état cristallin puisque de telles interactions sont présentes dans toutes les structures connues. Un exemple représentatif des composés étudiés dans ce chapitre est celui du 2,3,4,5-tétraméthylnitrosobenzène (**6.1**), dont la structure cristalline a été rapportée en 2014.⁸⁷ Dans celle-ci, chaque groupe nitroso participe à deux interactions $C-H\cdots O$ intermoléculaires pour former des dimères qui s'associent en chaînes par des interactions $C-H\cdots \pi$ (**Figure 6.3**). Puisque, dans cette structure, le groupe nitroso est parallèle au plan du cycle aromatique, une interaction $C-H\cdots O$ intramoléculaire est de plus présente.

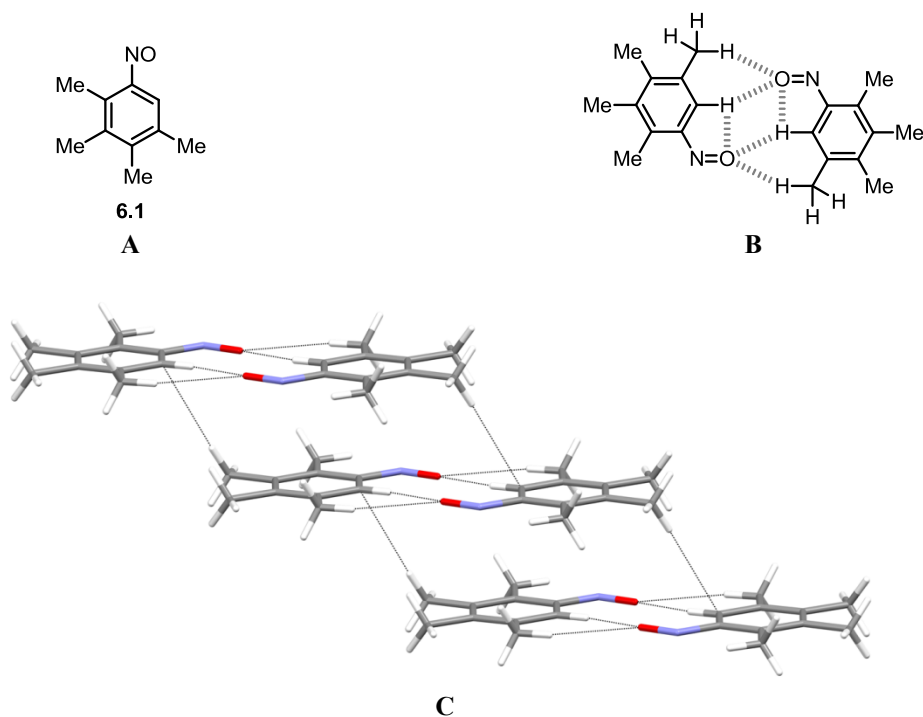
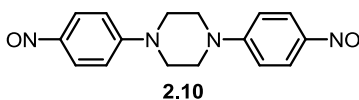


Figure 6.3. Structure (A) du 2,3,4,5-tétraméthylnitrosobenzène, (B) du dimère formé par interactions C–H···O entre deux molécules de 2,3,4,5-tétraméthylnitrosobenzène et (C) d’une partie de la chaîne supramoléculaire formée de l’association du 2,3,4,5-tétraméthylnitrosobenzène. Les contacts intra- et intermoléculaires importants sont illustrés par des traits pointillés.

La structure cristalline d’un seul composé dinitroso est connue dans la littérature : c’est celle de la 1,4-bis(4-nitrosophényl)pipérazine (**2.10**).¹⁷¹ L’analyse de ce cas spécifique est instructive car cette structure comporte toutes les interactions illustrées à la **Figure 6.2**. En effet, la 1,4-bis(4-nitrosophényl)pipérazine cristallise dans un système monoclinique où chaque molécule interagit avec dix voisins par des interactions C–H···O, C–H···N, C–H··· π et π ··· π . Les voisins comprennent cinq paires équivalentes par symétrie (**Figure 6.4**). Précisons qu’aucune structure cristalline de composés polynitroso, c’est-à-dire comprenant trois groupes nitroso ou plus, n’avaient été rapportée au début de nos recherches.



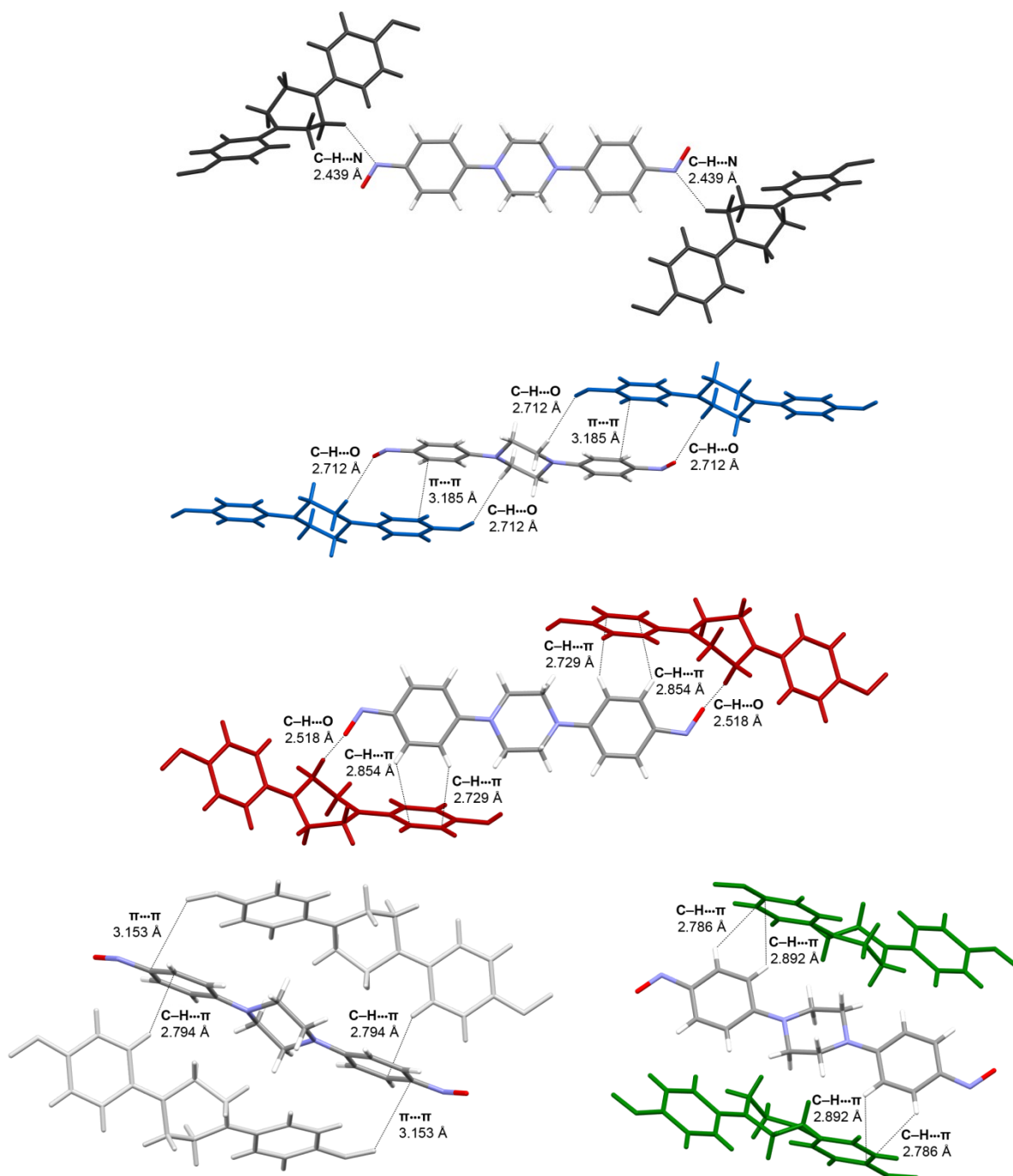
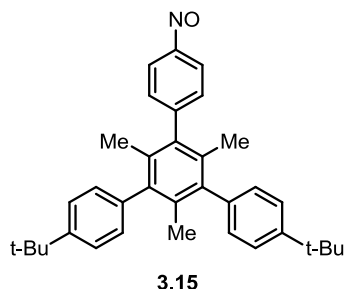


Figure 6.4. Interactions entre une molécule centrale de 1,4-bis(4-nitrosophényl)pipérazine (en couleurs atomiques standards) et dix voisins (en bleu, rouge, vert, gris pâle et gris foncé). Les contacts intermoléculaires sont illustrés par des traits pointillés.

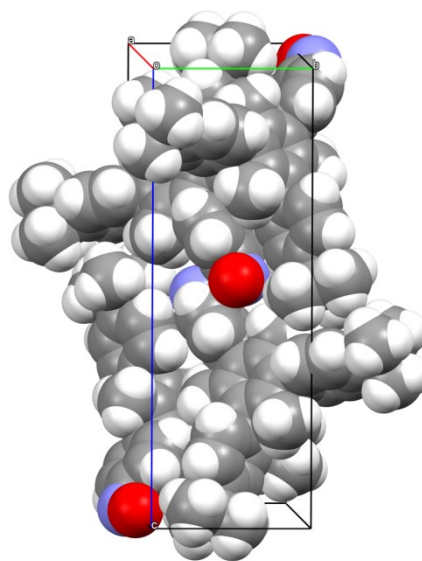
6.3 Structure cristalline du mononitrosoarène 3.15

Des deux composés mononitroso modèles décrits au chapitre 3, seul le mononitrosoarène **3.15** a pu être obtenu sous la forme de monocristaux. Il a été cristallisé en refroidissant lentement une solution du composé dans le chloroforme et l'éthanol. Ce composé cristallise de façon compacte dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$ où quatre molécules sont incluses dans la maille élémentaire (**Tableau 6.1**).

Tableau 6.1. Données cristallographiques du mononitrosoarène **3.15**.



Composition	$C_{35}H_{39}NO$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
<i>a</i>	13.1073(3) Å
<i>b</i>	8.6887(2) Å
<i>c</i>	25.0188(7) Å
α	90°
β	93.6110(10)°
γ	90°
<i>Z</i>	4
Volume	2843.62 Å ³
Densité (calc.)	1.144 g/cm ³
<i>R</i>₁ (obs.)	0.0448



Dans cette structure cristalline, les molécules de mononitrosoarène **3.15** sont présentes dans une seule symétrie, mais dans trois orientations distinctes. La **Figure 6.5** montre que chaque molécule de mononitrosoarène **3.15** interagit avec cinq voisins; les détails de ces interactions sont rapportés dans le **Tableau 6.2**.

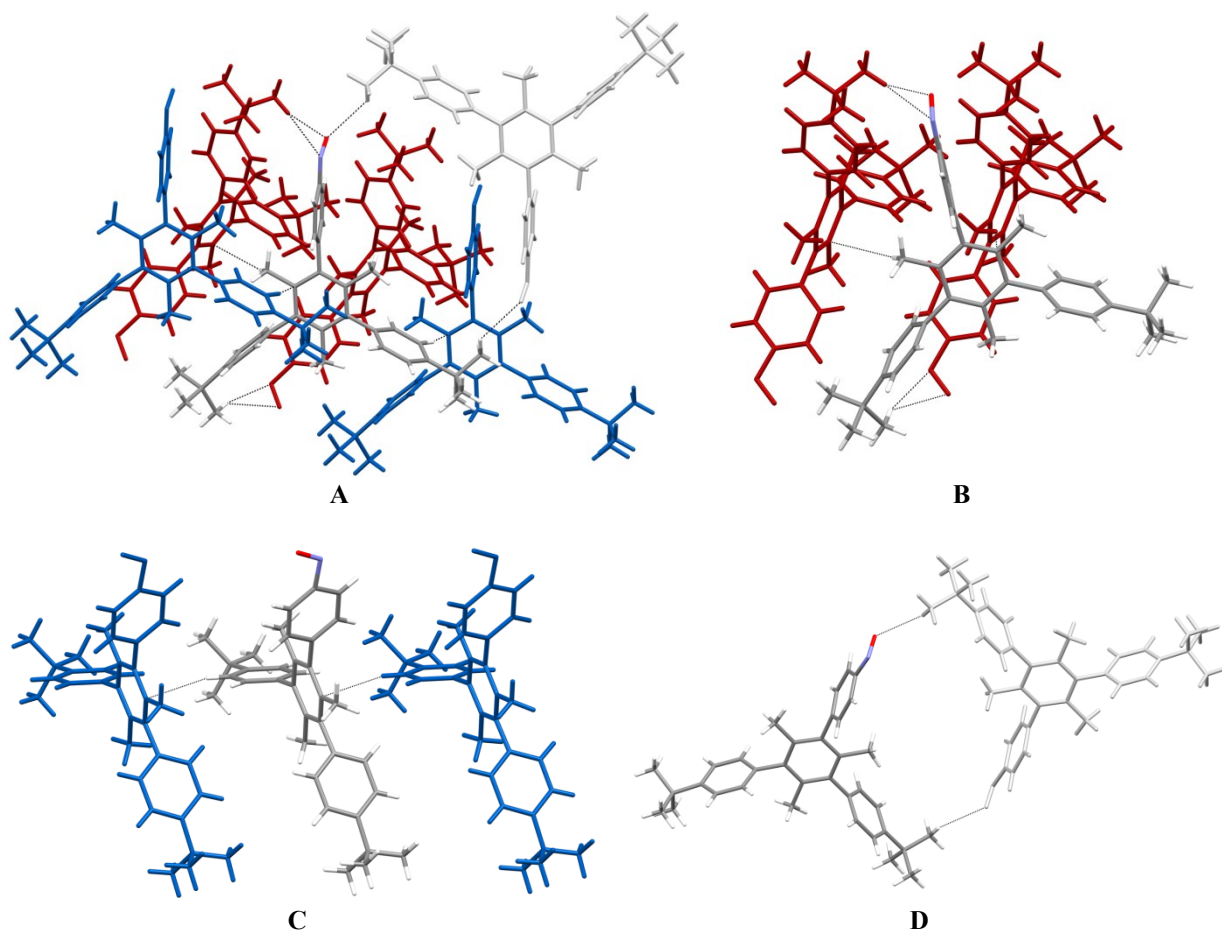


Figure 6.5. Représentation de la structure des cristaux de mononitrosoarène **3.15** obtenus d'une solution de chloroforme et d'éthanol illustrant (A) les interactions entre une molécule centrale de mononitrosoarène **3.15** (en couleurs atomiques standards) et cinq voisins (en bleu, en rouge et en gris pâle) et (B-D) les détails des interactions entre une molécule de mononitrosoarène **3.15** et ses différents voisins. Les contacts intermoléculaires sont illustrés par des traits pointillés.

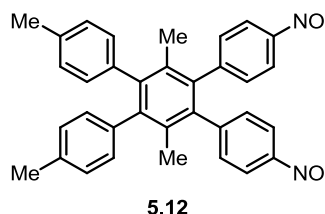
Tableau 6.2. Détails des interactions intermoléculaires présentes dans la structure cristalline du mononitrosoarène **3.15**.

Type d'interaction	Nombre d'interactions	Représentation	Distance (Å)	Somme des rayons de van der Waals (Å)	Angle (°)
C-H...N	2	Figure 6.5B	2.694	2.75	155.33
C-H...O	2	Figure 6.5B	2.707	2.72	133.92
C-H... π (C)	2	Figure 6.5B	2.873	2.90	131.38
C-H... π (C)	2	Figure 6.5C	2.828	2.90	157.08
C-H...O	2	Figure 6.5D	2.668	2.72	123.46

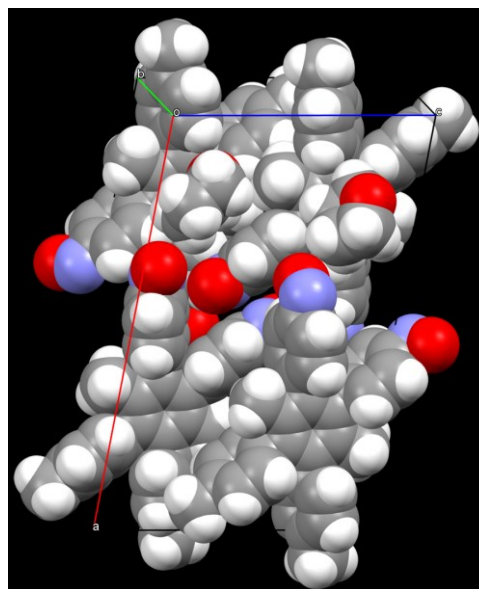
La **Figure 6.5** démontre que les groupes méthyles et *tert*-butyles sont impliqués dans l'association du mononitrosoarène **3.15** à l'état solide. En effet, les groupes *tert*-butyles participent à la formation d'un dimère supramoléculaire par des interactions C–H \cdots O mutuelles (**Figure 6.5D**) et à une chaîne supramoléculaire par des interactions C–H \cdots N et C–H \cdots O (**Figure 6.5B**). La chaîne est aussi stabilisée par des contacts C–H \cdots π entre un groupe méthyle et le phényle central du mononitrosoarène **3.15**. Par ailleurs, comme les interactions C–H \cdots N sont ici relativement courtes et directionnelles, le motif d'association présenté à la **Figure 6.5B** est probablement le plus important dans cette structure cristalline. Enfin, une deuxième série de contacts C–H \cdots π définit une seconde chaîne supramoléculaire (**Figure 6.5C**). Habituellement, la présence de deux chaînes supramoléculaires devrait conduire à la formation de couches, mais trois orientations différentes du mononitrosoarène **3.15** sont présentes dans cette structure et un réseau tridimensionnel complexe est ultimement créé par la somme des interactions.

6.4 Structure cristalline du composé dinitroso **5.12**

Des trois composés dinitroso synthétisés au chapitre 5, seul le composé dinitroso **5.12** a pu être obtenu sous la forme de monocristaux de qualité suffisante pour en résoudre la structure. Ces cristaux ont été obtenus par le refroidissement d'une solution dans le tétrahydrofurane et l'acétonitrile. Le composé dinitroso **5.12** cristallise sous la forme d'un solvate avec le tétrahydrofurane dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$ où, ici encore, quatre molécules sont incluses dans la maille élémentaire (**Tableau 6.3**).

Tableau 6.3. Données cristallographiques du composé dinitroso **5.12**.

Composition	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₂ ·THF
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
<i>a</i>	22.8601(8) Å
<i>b</i>	9.5305(3) Å
<i>c</i>	14.2694(5) Å
α	90°
β	98.5000(10)°
γ	90°
<i>Z</i>	4
Volume	3074.7 Å ³
Densité (calc.)	1.229 g/cm ³
R₁ (obs.)	0.0633



Dans cette structure cristalline, le composé dinitroso **5.12** est présent dans une symétrie unique, mais dans deux orientations antiparallèles. La **Figure 6.6** montre que chaque molécule de mononitrosoarène **5.12** interagit avec cinq voisins et les détails de ces interactions sont donnés au **Tableau 6.4**. Les groupes méthyles du composé dinitroso **5.12** sont, comme dans le cas précédent, impliqués dans son association à l'état solide. Ainsi, un dimère supramoléculaire est formé par des interactions C–H⋯O mutuelles (**Figure 6.6D**) entre les méthyles du phényle central et les groupes nitroso. De plus, les méthyles périphériques sont impliqués dans des contacts C–H⋯ π pour former une chaîne supramoléculaire (**Figure 6.6C**). Finalement, une deuxième série d'interactions C–H⋯O définissent une chaîne supramoléculaire perpendiculaire à la précédente (**Figure 6.6B**). Par conséquent, la structure globale du réseau cristallin est formée de couches séparées par des molécules de tétrahydrofurane qui ne participent à aucun contact interatomique significatif avec les couches (**Figure 6.7**).

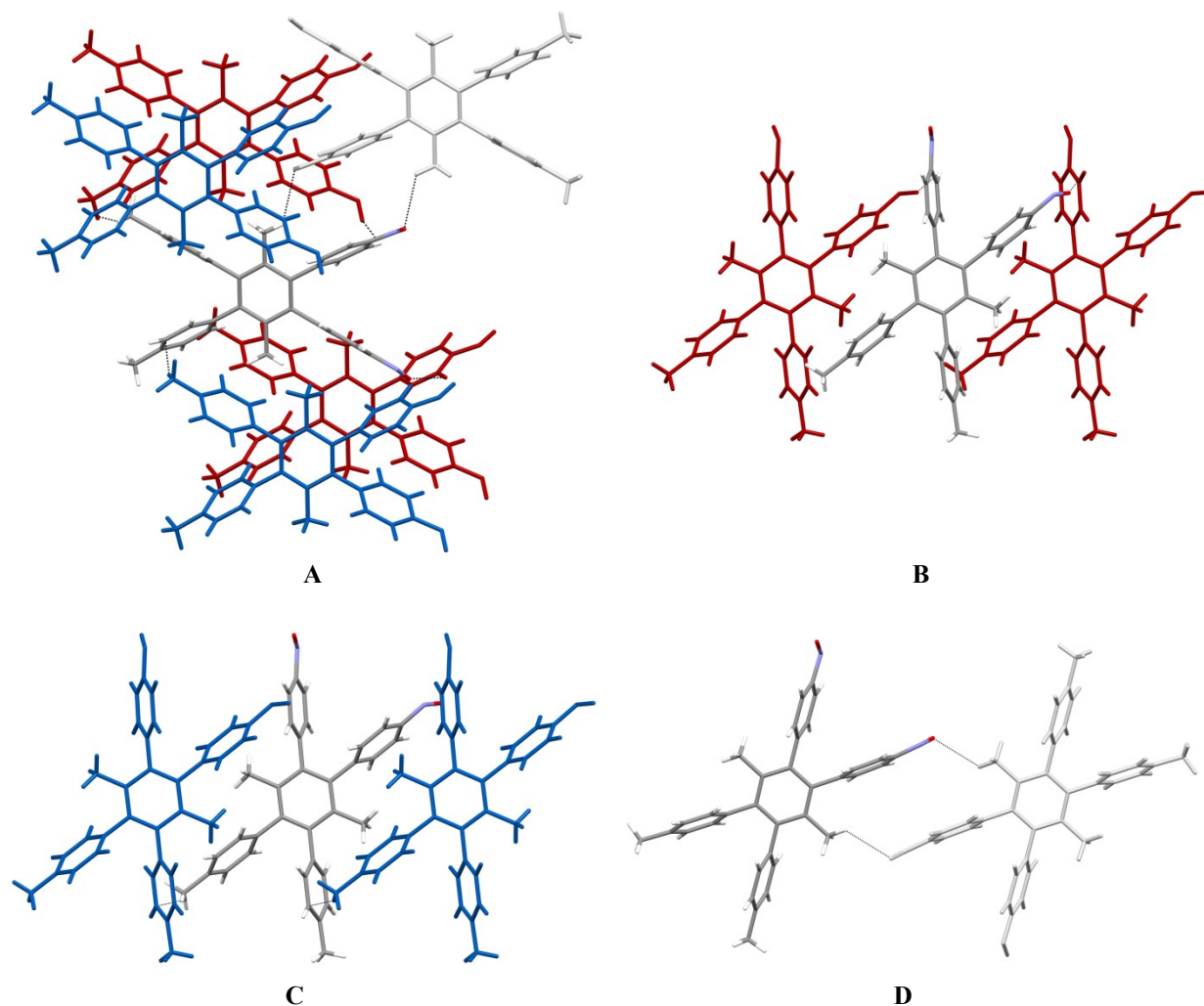


Figure 6.6. Représentation de la structure des cristaux de mononitrosoarène **5.12** obtenus d'une solution de tétrahydrofurane et d'acétonitrile illustrant (A) les interactions entre une molécule centrale de composé dinitroso **5.12** (en couleurs atomiques standards) et cinq voisins (en bleu, en rouge et en gris pâle) et (B-D) les interactions entre une molécule de composé dinitroso **5.12** et ses différents voisins. Les contacts intermoléculaires sont illustrés par des traits pointillés.

Tableau 6.4. Détails des interactions intermoléculaires présentes dans la structure cristalline du composé dinitroso **5.12**.

Type d'interaction	Nombre d'interactions	Représentation	Distance (Å)	Somme des rayons de van der Waals (Å)	Angle (°)
C-H...O	2	Figure 6.6B	2.600	2.72	116.52
C-H... π (C)	2	Figure 6.6C	2.895	2.90	155.55
C-H...O	2	Figure 6.6D	2.630	2.72	124.37

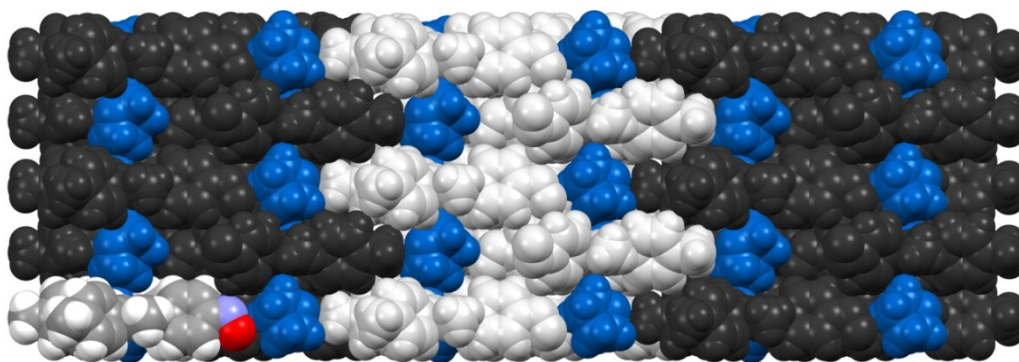
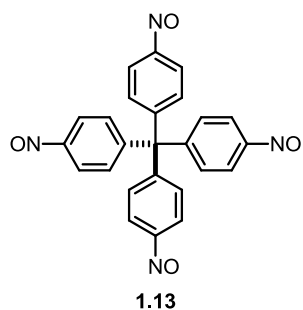


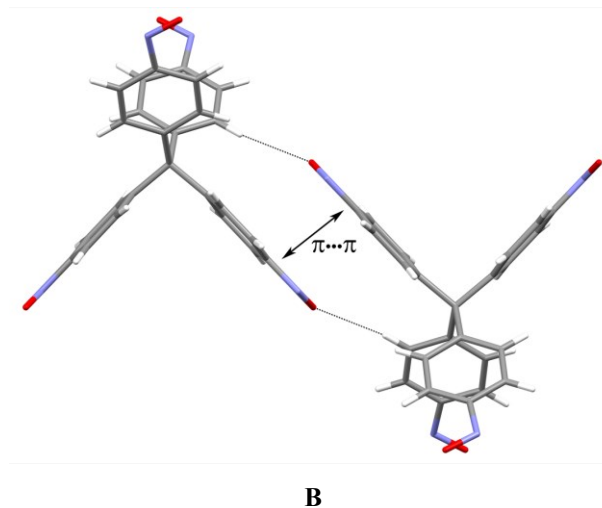
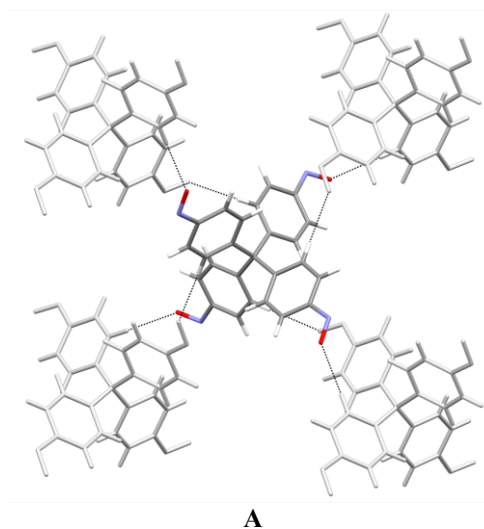
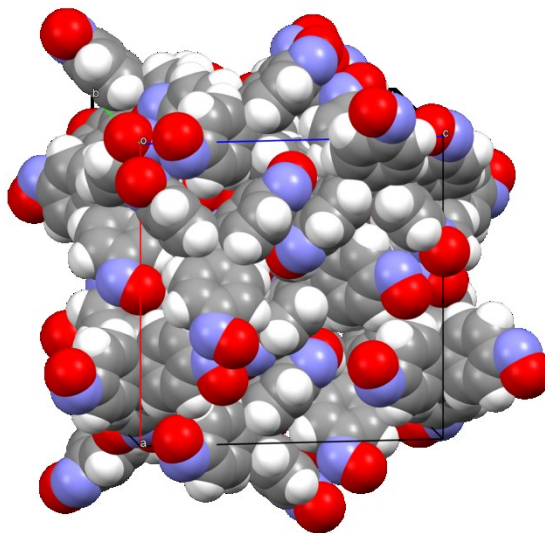
Figure 6.7. Représentation en modèle CPK des couches formées par l'association du composé dinitroso **5.12** à l'état cristallin. Les couches sont illustrées en gris pâle et en gris foncé alors que les molécules de tétrahydrofurane sont illustrées en bleu. Une molécule du composé **5.12** est illustrée en couleurs atomiques standards.

6.5 Structure cristalline du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane

Le tétrakis(4-nitrosophényl)méthane (**1.13**) est le premier composé polynitroso dont la structure cristalline a été résolue par diffraction des rayons X. Les cristaux de ce composé ont été obtenus en laissant reposer, à température ambiante, une solution sursaturée de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane dans le benzène et le méthanol. Cette structure cristalline est hautement symétrique. En effet, ce composé cristallise dans un empilement compact dans le groupe d'espace cubique $I\bar{4}3d$ où douze(!) molécules, toutes équivalentes par symétrie, sont incluses dans la maille élémentaire (**Tableau 6.5**). Dans cette structure, les groupements nitroso adoptent une orientation coplanaire avec les cycles aromatiques (l'angle dièdre $\angle CCNO$ est de 4.24°) ce qui favorise l'empilement des fragments nitrosoarènes. En effet, l'analyse révèle un empilement $\pi \cdots \pi$ entre une molécule centrale et quatre molécules avoisinantes (**Figure 6.8**). Cet empilement est stabilisé par des interactions $C-H \cdots O$ réciproques entre une molécule centrale et ses voisins, où chaque molécule de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane participe à huit tels contacts. La géométrie tétraédrique imposée par ces interactions résulte en la formation d'un réseau diamantoïde dont la distance entre les nœuds (10.083 \AA) alloue une triple interpénétration. Ces trois réseaux indépendants sont orientés de façon perpendiculaire, d'où la haute symétrie du cristal, et sont connectés entre eux par des contacts $C-H \cdots O$ et des interactions $N \cdots N$ superficielles (**Figure 6.9**).

Tableau 6.5. Données cristallographiques du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane (**1.13**).

Composition	C ₂₅ H ₁₆ N ₄ O ₄
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	<i>I</i> 43 <i>d</i>
<i>a</i>	18.0373(4) Å
<i>b</i>	18.0373(4) Å
<i>c</i>	18.0373(4) Å
<i>α</i>	90°
<i>β</i>	90°
<i>γ</i>	90°
<i>Z</i>	12
Volume	5868.33 Å ³
Densité (calc.)	1.482 g/cm ³
R₁ (obs.)	0.0317

**Figure 6.8.** Représentation de la structure des cristaux de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane obtenus dans le benzène et le méthanol illustrant (**A**) les interactions entre une molécule centrale de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane (en couleurs atomiques standards) avec quatre molécules avoisinantes (gris pâle) et (**B**) l'interaction entre deux molécules de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane. Les contacts C–H···O sont indiqués par des lignes pointillées.

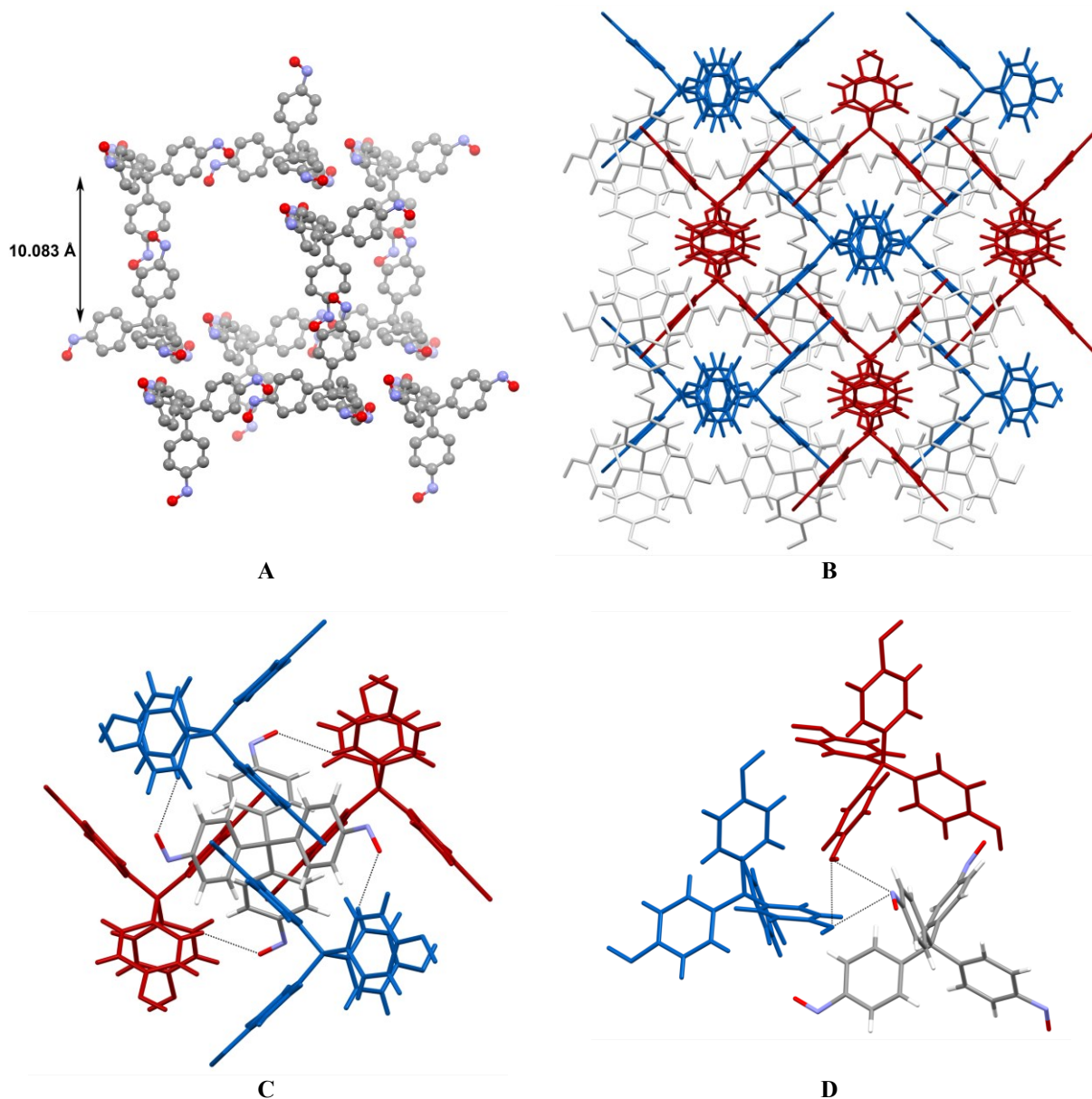


Figure 6.9. Représentation de la structure des cristaux de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane obtenus dans le benzène et le méthanol illustrant (A) une partie d'un réseau diamantoïde, (B) la triple interpénétration de trois réseaux diamantoïdes indépendants (en bleu, en gris pâle et en rouge) (C) une molécule centrale de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane (en couleurs atomiques standards) avec quatre molécules avoisinantes provenant de deux réseaux diamantoïdes indépendants (en bleu et en rouge) et (D) trois molécules de tétrakis(4-nitrosophényl)méthane de réseaux diamantoïdes indépendants. Les contacts C-H...O et N...N sont indiqués par des lignes pointillées.

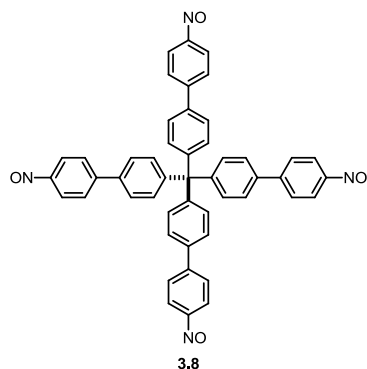
Le **Tableau 6.6** compile les différentes interactions présentes dans la structure cristalline du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane. On y constate que les interactions C–H \cdots O et $\pi\cdots\pi$ illustrées dans la **Figure 6.8** sont particulièrement courtes. Ces interactions sont de plus nombreuses et quasi linéaires (172.85°); il est donc justifié de supposer que ce sont elles qui dirigent principalement l'assemblage du cristal. Cette structure compacte n'est probablement pas accessible au tétrakis(4-nitrosophényl)silane et au tétrakis(4-nitrosophényl)germane vu la plus grande taille de ces composés. Ceci pourrait expliquer pourquoi, dans toutes les conditions explorées, ces derniers cristallisent exclusivement sous la forme d'azodioxydes.

Tableau 6.6. Détails des interactions intermoléculaires présentes dans la structure cristalline du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane.

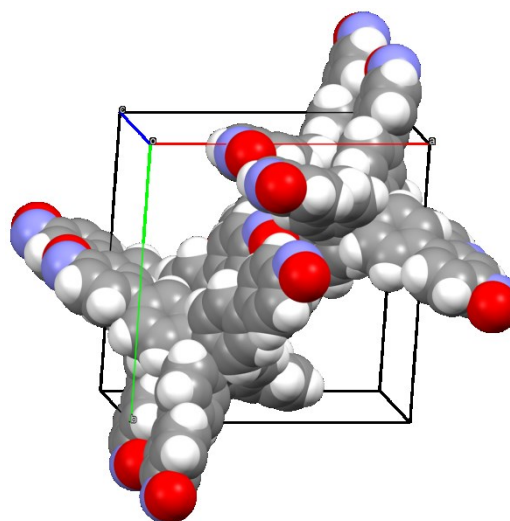
Type d'interaction	Nombre d'interactions	Représentation	Distance (Å)	Somme des rayons de van der Waals (Å)	Angle (°)
C–H \cdots O	8	Figure 6.8A	2.628	2.72	172.85
$\pi\cdots\pi$ (C-C)	-	Figure 6.8B	3.245	3.40	-
$\pi\cdots\pi$ (C-N)	-	Figure 6.8B	3.172	3.25	-
C–H \cdots O	4	Figure 6.9C	2.678	2.72	128.13
N \cdots N	3	Figure 6.9D	3.056	3.10	-

6.6 Structure cristalline du tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane

Le tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane (**3.8**) cristallise spontanément sous la forme d'aiguilles, à température ambiante, d'une solution sursaturée de tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane dans un mélange de benzène, de tétrahydrofurane et d'éthanol. Ce composé, dont la structure cristalline partage plusieurs similarités avec celle du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane, cristallise dans le groupe d'espace tétragonal P4/n. La maille élémentaire contient deux molécules de tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane ainsi que des molécules de solvant qui n'ont pu être résolues par l'analyse cristallographique. Une description complète des paramètres de maille est offerte au **Tableau 6.7**.

Tableau 6.7. Données cristallographiques du tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane (**3.8**).

Composition	C ₄₉ H ₃₂ N ₄ O ₄
Système cristallin	Tétragonal
Groupe d'espace	P4/n
<i>a</i>	16.8900(16) Å
<i>b</i>	16.8900(16) Å
<i>c</i>	7.1307(7) Å
α	90°
β	90°
γ	90°
<i>Z</i>	2
Volume	2034.19 Å ³
Densité	1.209 g/cm ³
R₁	0.0854



La **Figure 6.10** illustre l'association d'une molécule de tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane avec quatre voisins orientés dans une géométrie tétraédrique. Tout comme c'était le cas de la structure du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane, chaque molécule de tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane participe à huit contacts C–H···O avec quatre molécules avoisinantes. La distance entre les cycles aromatiques, qui définit un empilement π , est toutefois ici légèrement supérieure à la somme des rayons de van der Waals. La géométrie tétraédrique résultant de ces interactions fait en sorte que l'association du tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane produit un réseau diamantoïde dont la distance entre les nœuds (13.910 Å) alloue une quadruple interpénétration (**Figure 6.11**). Contrairement à la structure cristalline du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane, les réseaux sont cette fois parallèles; par extension, des canaux unidimensionnels de 5.5 Å × 5.5 Å parcourent l'axe *c* du cristal. La présence de huit cycles aromatiques par molécule de tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane a pour conséquence que les réseaux indépendants sont reliés par huit interactions C–H···O et

huit interactions $\text{C-H}\cdots\pi$. Le **Tableau 6.8** compile les données relatives aux interactions faibles présentes dans cette structure.

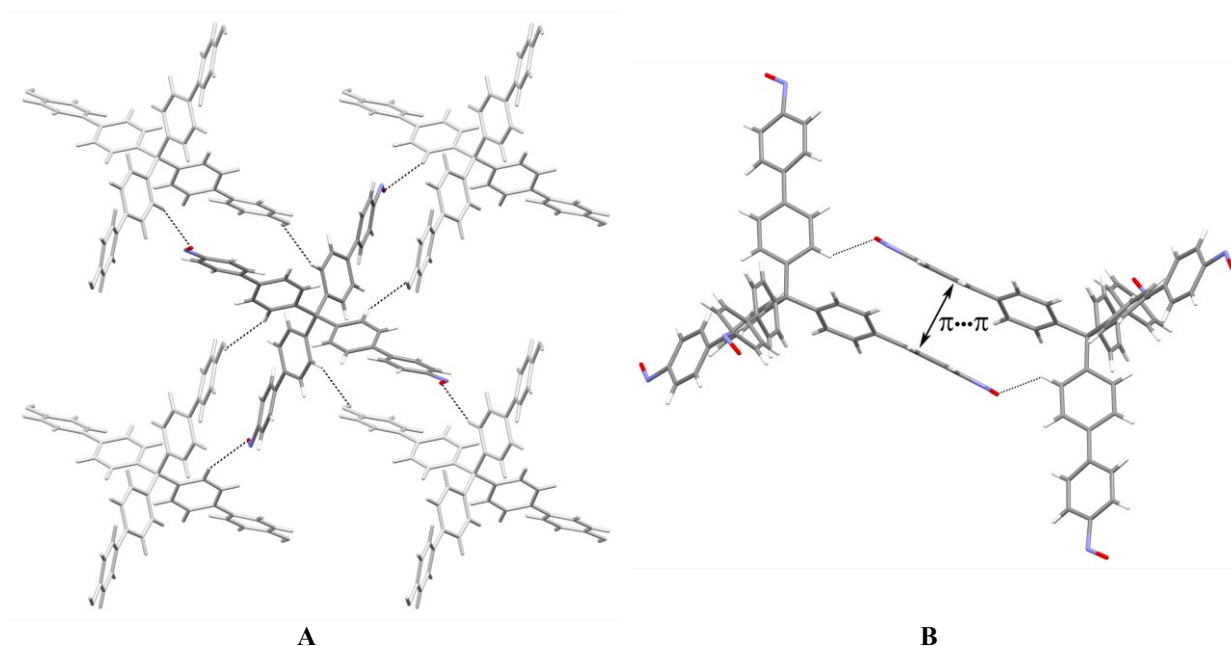


Figure 6.10. Représentation de la structure des cristaux de tétrakis(4'-nitrosobiphenyl)méthane obtenus dans un mélange de benzène, de tétrahydrofurane et d'éthanol illustrant (A) les interactions entre une molécule centrale de tétrakis(4'-nitrosobiphenyl)méthane (en couleurs atomiques standards) avec quatre molécules avoisinantes (en gris pâle) et (B) l'interaction entre deux molécules de tétrakis(4'-nitrosobiphenyl)méthane. Les contacts $\text{C-H}\cdots\text{O}$ sont indiqués par des lignes pointillées.

Tableau 6.8. Détails des interactions intermoléculaires présentes dans la structure cristalline du tétrakis(4'-nitrosobiphenyl)méthane.

Type d'interaction	Nombre d'interactions	Représentation	Distance (Å)	Somme des rayons de van der Waals (Å)	Angle (°)
$\text{C-H}\cdots\text{O}$	8	Figure 6.10A	2.618	2.72	121.89
$\pi\cdots\pi$ (C-C)	-	Figure 6.10B	3.646	3.40	-
$\text{C-H}\cdots\text{O}$	8	Figure 6.11C	2.623	2.72	141.74
$\text{C-H}\cdots\pi$ (C)	8	Figure 6.11C	2.823	2.90	135.64

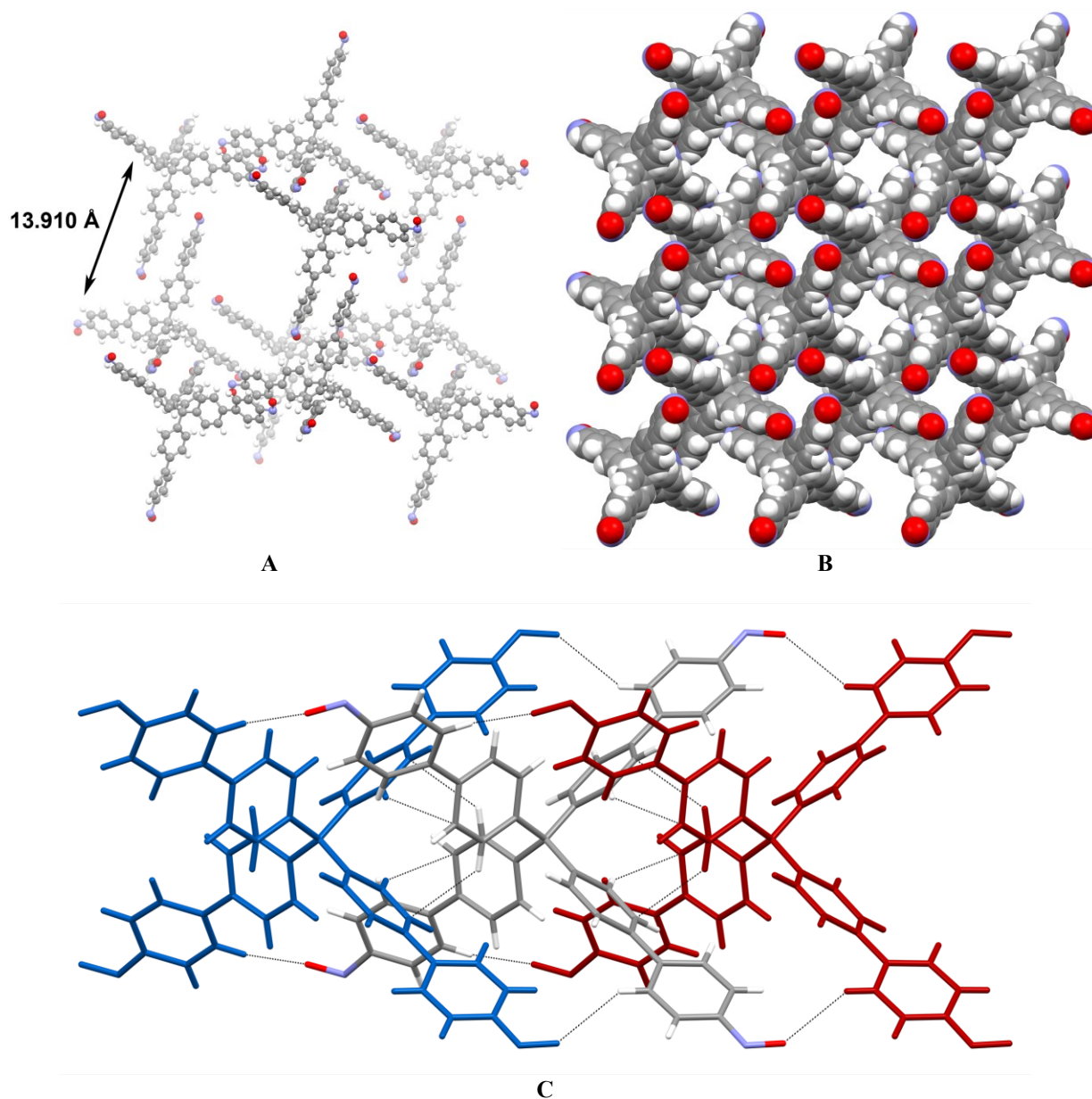


Figure 6.11. Représentation de la structure des cristaux de tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane obtenus dans un mélange de benzène, de tétrahydrofurane et d'éthanol illustrant (A) une partie d'un réseau diamantoïde régi par empilement π et par des interactions $\text{C-H}\cdots\text{O}$ des groupes nitroso, (B) une vue selon l'axe c du cristal mettant en évidence les canaux unidimensionnels et (C) une molécule de tétrakis(4'-nitrosobiphényl)méthane avec deux molécules avoisinantes provenant de deux réseaux diamantoïdes indépendants (en bleu et en rouge) montrant diverses interactions $\text{C-H}\cdots\text{O}$ et $\text{C-H}\cdots\pi$ (lignes pointillées).

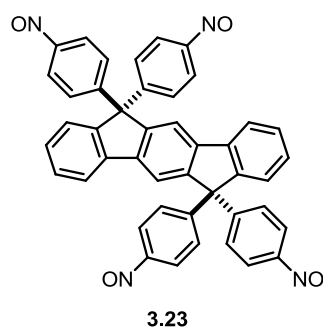
6.7 Structure cristalline du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène

Deux solvates ont été isolés de la cristallisation du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène (**3.23**). En effet, en laissant reposer, à température ambiante, une solution sursaturée de ce composé dans un mélange de benzène, de méthanol et de tétrahydrofurane, des cristaux tricliniques sont isolés alors qu'en procédant de la même façon, mais dans un mélange de chloroforme et de méthanol, des cristaux monocliniques sont plutôt produits.

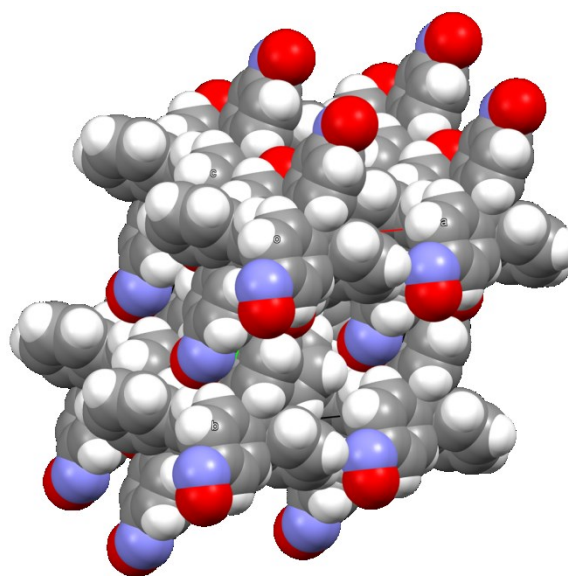
6.7.1 Cristaux tricliniques (solvate du benzène)

Ce solvate cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ dont la maille élémentaire contient une molécule de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène ainsi que six molécules de benzène. Les détails des paramètres de maille sont offerts au **Tableau 6.9**.

Tableau 6.9. Données cristallographiques du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène (**3.23**).



Composition	$C_{44}H_{26}N_4O_4 \cdot 6PhH$
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
<i>a</i>	10.6269(4) Å
<i>b</i>	12.5446(4) Å
<i>c</i>	13.4718(4) Å
α	67.5232(15)°
β	70.8899(13)°
γ	88.8059(14)°
<i>Z</i>	1
Volume	1556.81 Å ³
Densité	1.220 g/cm ³
R₁	0.0467



La **Figure 6.12** montre les interactions entre une molécule de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène avec six voisins, qui correspond à trois paires de voisins équivalents par symétrie. Les voisins définissent une géométrie octaédrique légèrement déformée et il en découle que la structure cristalline triclinique du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène a une topologie globale cubique. En effet, trois chaînes supramoléculaires distinctes, quasi perpendiculaires, sont formées d'empilements π , d'interactions C–H \cdots O et d'interactions C–H \cdots N dont les détails sont compilés dans le **Tableau 6.10**.

Tableau 6.10. Détails des interactions intermoléculaires présentes dans la structure cristalline triclinique du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène.

Type d'interaction	Nombre d'interactions	Représentation	Distance (Å)	Somme des rayons de van der Waals (Å)	Angle (°)
$\pi \cdots \pi$ (C-C)	-	Figure 6.12C	3.383	3.40	-
C–H \cdots O	4	Figure 6.12D	2.415	2.72	155.29
$\pi \cdots \pi$ (C-C)	-	Figure 6.12D	3.448	3.40	-
C–H \cdots N	4	Figure 6.12E	2.509	2.75	129.67

La topologie cubique des cristaux tricliniques du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène a comme conséquence que des canaux tridimensionnels, où les molécules de benzène sont invitées, parcourent la structure cristalline (**Figure 6.13**). Les molécules de benzène interagissent avec le réseau par des interactions C–H \cdots π mutuelles avec les molécules de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène.

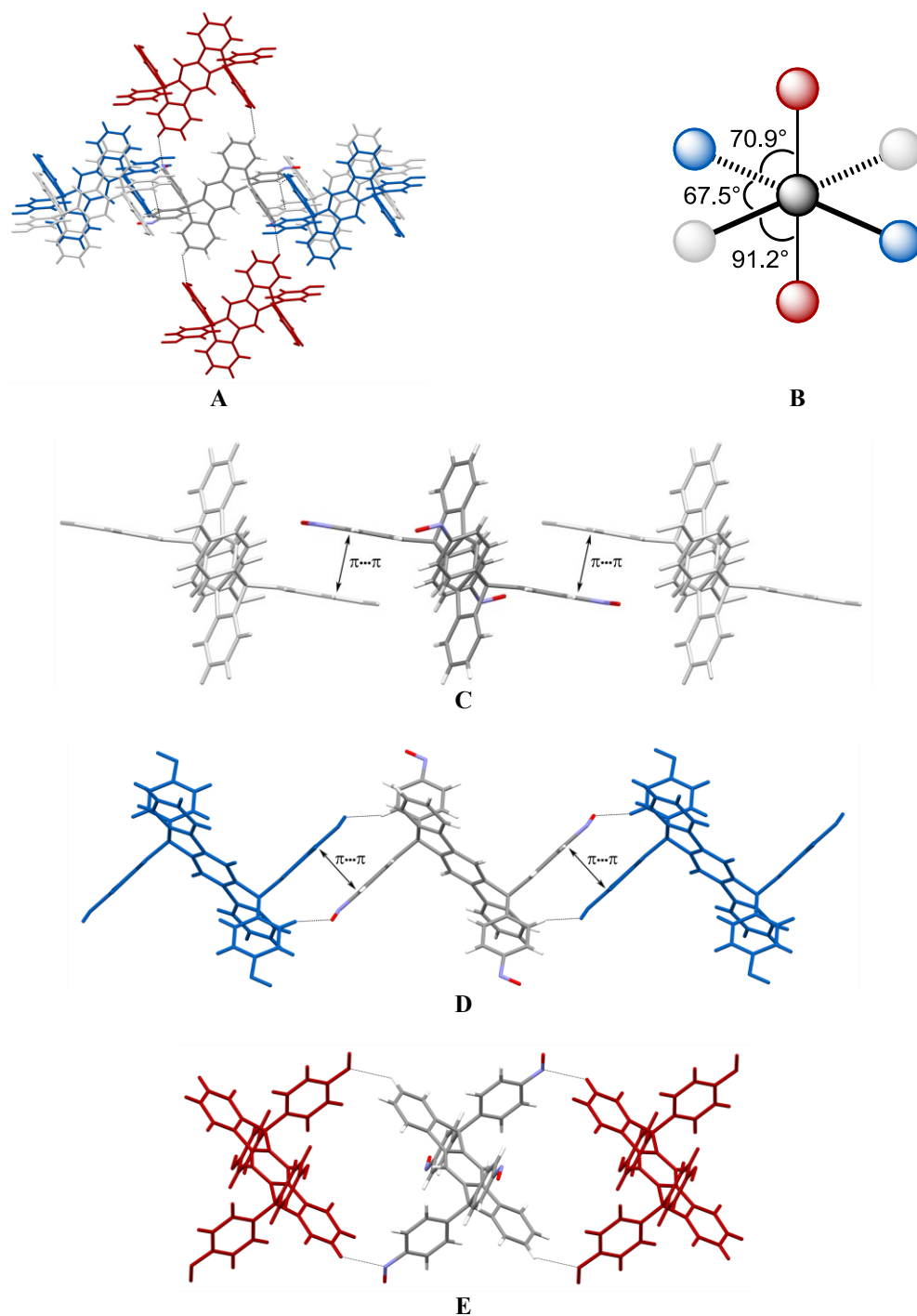


Figure 6.12. Représentation de la structure des cristaux de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène obtenus d'une solution de benzène, de méthanol et de tétrahydrofurane illustrant (A) les interactions entre une molécule centrale de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène (en couleurs atomiques standards) et six voisins (en bleu, en rouge et en gris pâle), (B) la géométrie octaédrique définie par ces interactions et (C-E) les détails des interactions entre une molécule de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène et ses différents voisins. Les contacts intermoléculaires sont illustrés par des traits pointillés.

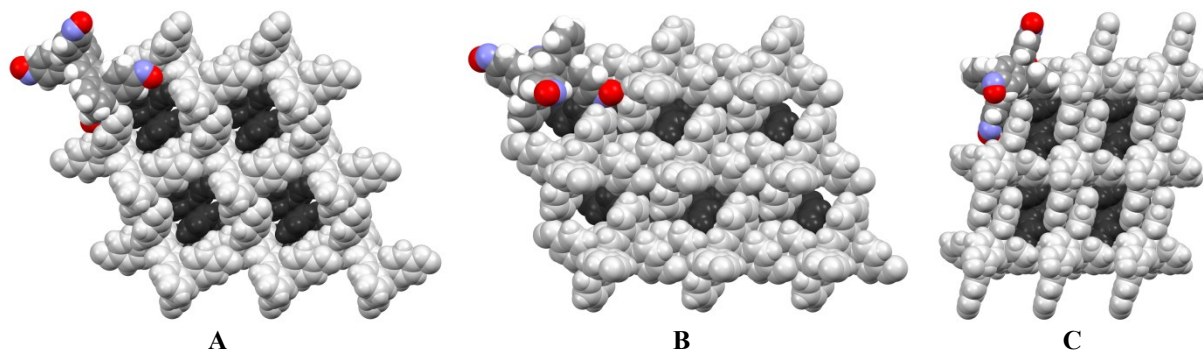
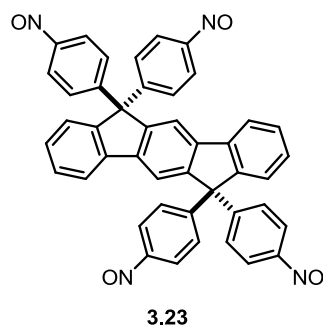


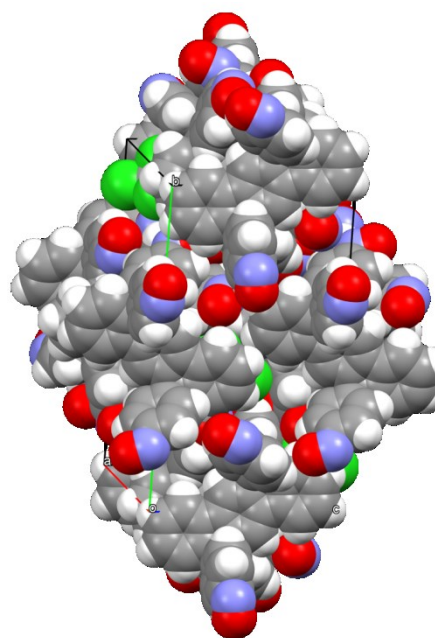
Figure 6.13. Représentations CPK de la structure des cristaux triclinique du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène. (A) Vue selon l'axe *a* du cristal. (B) Vue selon l'axe *b* du cristal. (C) Vue selon l'axe *c* du cristal. Les molécules de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène sont représentées en gris pâle – sauf une molécule dessinée en couleurs atomiques normales – et les molécules de benzène sont représentées en gris foncé.

6.7.2 Cristaux monocliniques (solvate du chloroforme)

Le deuxième solvate du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène (**3.23**) que nous avons isolé possède une structure monoclinique dans le groupe d'espace $P2_1/c$. Cette structure est beaucoup plus compacte que la précédente, mais contient malgré tout une molécule de chloroforme par molécule de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène (**Tableau 6.11**). Les molécules de chloroforme ainsi que trois groupes nitroso sont désordonnés sur deux positions; l'analyse qui suivra se rapporte à une seule de ces positions.

Tableau 6.11. Données cristallographiques du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène (**3.23**).

Composition	$C_{44}H_{26}N_4O_4 \cdot CHCl_3$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
<i>a</i>	12.3388(4) Å
<i>b</i>	23.1178(8) Å
<i>c</i>	12.8826(4) Å
α	90°
β	91.908(2)°
γ	90°
<i>Z</i>	4
Volume	3672.67 Å ³
Densité	1.436 g/cm ³
R₁	0.0625



Le chloroforme est fortement impliqué dans l'assemblage de cette structure, participant à quatre contacts courts (C—H \cdots N, Cl \cdots C et C—H \cdots Cl) avec trois molécules de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène (**Figure 6.14**).

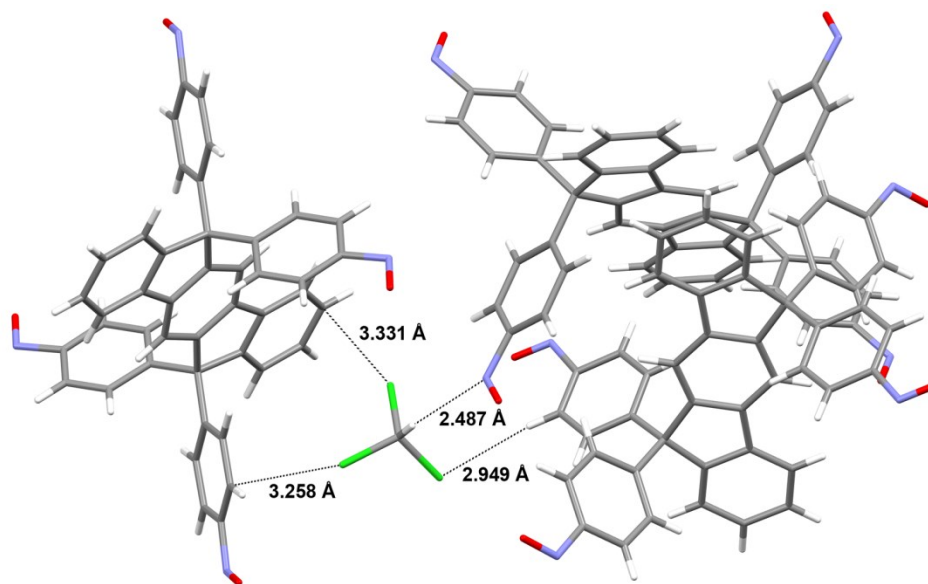


Figure 6.14. Représentation de la structure des cristaux de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène obtenus d'une solution de chloroforme et de méthanol illustrant les interactions intermoléculaires entre une molécule de chloroforme et trois molécules de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène.

Dans cette structure, les molécules de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène sont présentes dans deux symétries distinctes, chacune associée à une orientation unique. Ces deux molécules de symétrie distinctes sont embrassées alternativement dans une colonne supramoléculaire liés par plusieurs contacts $C-H\cdots O$ et $C-H\cdots \pi$ et par empilement π (**Figure 6.15**). Ces colonnes sont assemblées dans une topologie hexagonale par une deuxième série d'interactions $C-H\cdots O$ et, une fois encore, par empilement π . De petites cavités enclouent les molécules de chloroforme et aucuns canaux ne parcourent ces cristaux. Les détails des interactions auxquelles participe ici le tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène sont donnés au **Tableau 6.12**.

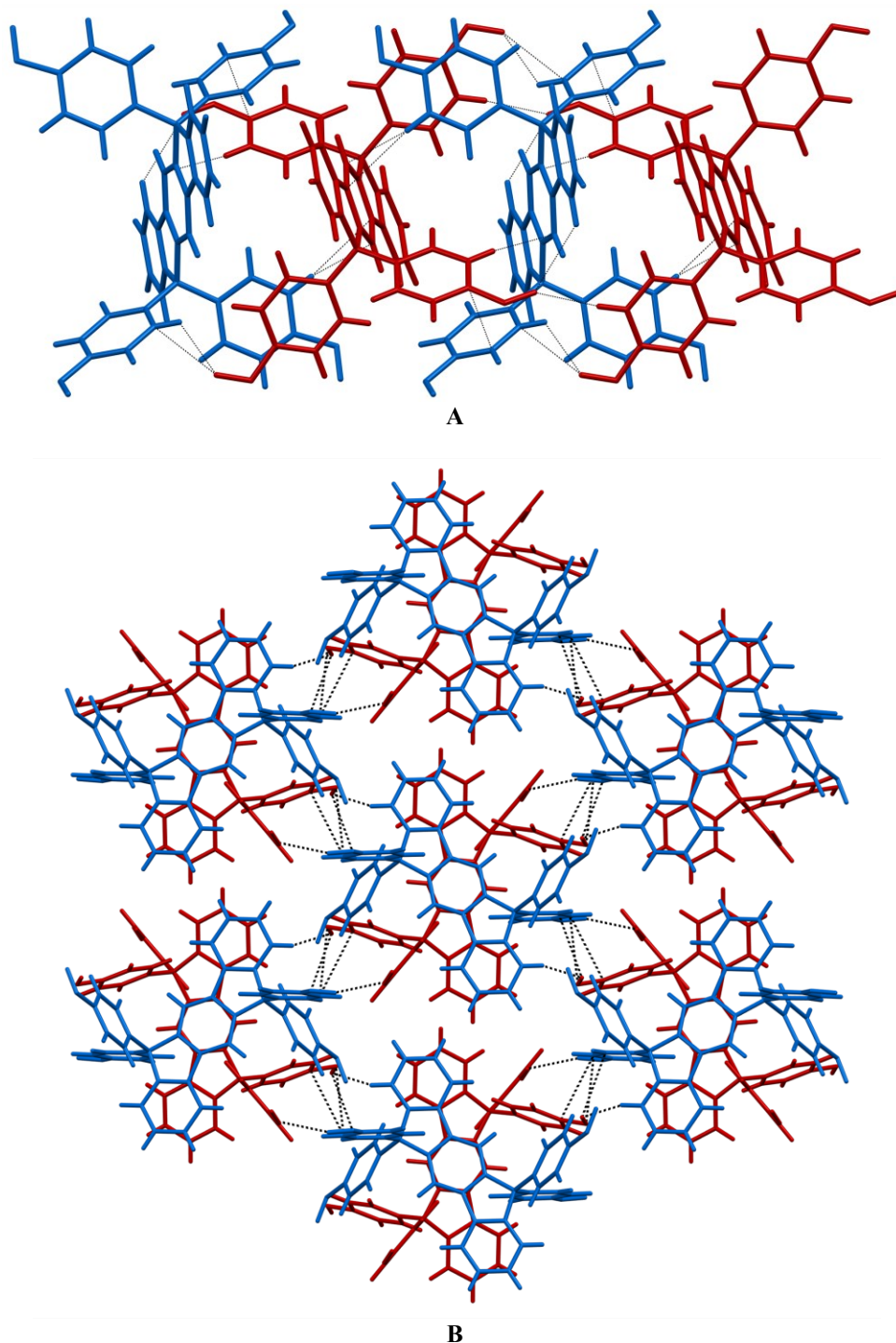


Figure 6.15. Représentation de la structure des cristaux de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène obtenus d'une solution de chloroforme et d'éthanol illustrant les interactions entre les molécules de tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène (en bleu et rouge). (A) Vue de côté d'une colonne supramoléculaire formée par l'association linéaire du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène. (B) Vue, selon l'axe *a*, illustrant l'empilement hexagonal des colonnes supramoléculaires.

Tableau 6.12. Détails des interactions intermoléculaires présentes dans la structure cristalline monoclinique du tétrakis(4-nitrosophényl)indénofluorène.

Type d'interaction	Représentation	Distance (Å)	Somme des rayons de van der Waals (Å)	Angle (°)
C–H···O	Figure 6.15A	2.456	2.72	122.26
C–H···O	Figure 6.15A	2.512	2.72	164.33
C–H···O	Figure 6.15A	2.702	2.72	138.84
C–H··· π (C)	Figure 6.15A	2.702	2.90	163.95
C–H··· π (C)	Figure 6.15A	2.869	2.90	138.27
C–H··· π (C)	Figure 6.15A	2.879	2.90	162.22
π ··· π (C-C)	Figure 6.15A	3.390	3.40	-
C–H···O	Figure 6.15B	2.542	2.72	145.54
C–H···O	Figure 6.15B	2.688	2.72	137.43
π ··· π (C-O)	Figure 6.15B	3.193	3.22	-
π ··· π (C-N)	Figure 6.15B	3.238	3.25	-
π ··· π (C-C)	Figure 6.15B	3.395	3.40	-

6.8 Conclusion

Dans ce chapitre, les structures cristallines des quelques composés mono-, di- et polynitroso que nous avons isolés sous la forme de cristaux verts au cours de nos recherches ont été analysées en détails. Il ressort de cette analyse que les interactions C–H···O et des empilements π semblent principalement dicter l'assemblage de ces composés à l'état cristallin. On constate que, dans les deux cas où ils sont présents, les groupes méthyles participent significativement à l'assemblage des cristaux. Ainsi, en prévenant la formation de telles interactions, par exemple en remplaçant certains atomes d'hydrogène par des atomes de fluor ou en empêchant l'empilement π des fragments nitrosoaryles par des groupes causant un encombrement stérique, il serait peut-être possible de défavoriser la formation de ces cristaux. Étant donné que les structures cristallines des composés polynitroso présentées dans ce chapitre correspondent à la première étude systématique à être rapportée, nos résultats sont une contribution fondamentale à la compréhension des interactions intermoléculaires dans lesquelles participent les nitrosoarènes à l'état solide.

*This is the end, beautiful friend
This is the end, my only friend, the end
Of our elaborate plans, the end*
– Jim Morrisonⁱ

Chapitre 7

Conclusions et perspectives

7.1 Retour sur la thèse

L'objectif principal de cette thèse consistait à développer une stratégie pour rendre possible la préparation de réseaux organiques covalents sous la forme de monocristaux de grandes dimensions. Pour ce faire, nous avons d'abord émis l'hypothèse qu'une réaction de polymérisation en deux ou trois dimensions émulant le phénomène de cristallisation classique – c'est-à-dire un processus d'autoaddition réversible – devrait conduire à des réseaux covalents hautement cristallins. Ce faisant, nous avons fait le choix de ne pas recourir à un processus de condensation, pourtant beaucoup plus commun dans ce domaine. En effet, bien que les condensations dominent la recherche sur les réseaux organiques covalents, elles n'ont produit, à ce jour, que des poudres microcristallines dont la structure est difficile à caractériser. Notre choix s'est arrêté sur la polymérisation des composés polynitroso car la réaction de dimérisation des nitrosoarènes est réversible et procède par addition. Bien que tant des azodioxydes *cis* que *trans* peuvent résulter de la dimérisation des nitrosoarènes, nous avons décidé d'exploiter la formation de liaisons *trans* azodioxy afin de profiter de la connectivité linéaire conférée par ces liaisons.

ⁱ « C'est la fin, belle amie. C'est la fin, ma seule amie, la fin. De nos plans élaborés, la fin. » The Doors, *The End*.

Après avoir revu exhaustivement la littérature sur la dimérisation des nitrosoarènes, nous avons alors conçu une série de composés polynitroso – les monomères – en appliquant les préceptes de la tectonique moléculaire et en tenant compte du comportement anticipé de ces composés. Les paramètres thermodynamiques associés à leur dimérisation ont été estimés à partir de composés mononitroso modèles et, en considérant l'impact de l'entropie inférieure des réactions intramoléculaires en comparaison aux réactions intermoléculaires correspondantes, nous avons ensuite pu évaluer les facteurs aptes à favoriser leur polymérisation. Dès lors, nous avons proposé les concepts d'entropie effective et d'énergie libre effective, soit des valeurs représentatives des paramètres thermodynamiques des réactions de polymérisation en deux et trois dimensions. La conclusion la plus remarquable de cette analyse est que, malgré l'énergie libre défavorable à la dimérisation des nitrosoarènes à température ambiante, la polymérisation des dérivés polynitroso peut être favorable dans les mêmes conditions compte tenu de la réduction de l'entropie qui a lieu au cours de la polymérisation. Par ailleurs, lors de l'étude des composés modèles, nous avons constaté que la structure même des monomères peut empêcher complètement la dimérisation en azodioxydes *cis*, dont la formation est pourtant normalement favorisée par rapport aux azodioxydes *trans*.

En tentant de préparer les monomères ciblés, nous sommes arrivés à la conclusion que les méthodologies de synthèse connues n'étaient pas assez efficaces. En effet, aucunes des méthodologies expérimentées ne permettaient de préparer le tétrakis(4-nitrosophényl)méthane, un composé représentatif des composés polynitroso désirés. Aussi avons-nous dû développer une nouvelle méthode de synthèse des *N*-arylhydroxylamines. Celle-ci se fonde sur la formation d'intermédiaires doublement protégés – obtenus par une réaction de couplage croisé catalysée au palladium – qui peuvent être facilement purifiés et déprotégés dans des conditions douces pour donner des poly(*N*-arylhydroxylamines) pures. Ces dernières sont ensuite oxydées par le réactif de Fétizon pour produire les monomères dans des rendements virtuellement quantitatifs. Notre méthodologie s'est avérée remarquablement générale et a permis la synthèse de presque tous les monomères visés, à l'exception de deux cas où les poly(*N*-arylhydroxylamines) en question se dégradaient trop rapidement.

Une fois les monomères synthétisés, nous avons alors procédé à l'étude de leur polymérisation. Puisque celle-ci est spontanée, nous avons dû l'étudier directement dans des solutions préparées par l'oxydation des poly(*N*-arylhydroxylamine). À cause de l'instabilité de ces intermédiaires, les solutions ont dû être fraîchement préparées avant chaque série d'expériences. Malgré ces contraintes, les conditions propices à la polymérisation des monomères ont pu être identifiées. Malheureusement, dans la plupart des cas, seules des poudres de faible cristallinité ont été isolées lors de ces expériences. Cependant, quatre réseaux covalents – nommés NPN-1, NPN-2, NPN-3 et NPN-4 – ont pu être isolés sous la forme de monocristaux de dimensions allant de 30 μm à 500 μm . Bien que ces dimensions soient modestes, elles sont de plusieurs ordres de grandeur supérieures à celles des réseaux organiques covalents synthétiques connus. Il a ainsi été possible de résoudre la structure de ces cristaux par la diffraction des rayons X sur monocristal, ce qui n'avait jamais été possible auparavant. L'analyse de la distribution de la masse molaire des NPNs a fourni des indices sur le mécanisme de la polymérisation et a permis d'estimer la dispersité des échantillons de cristaux. Par ailleurs, nous avons montré que les composés polynitroso peuvent être copolymérisés pour donner des structures cristallines où les monomères sont statistiquement distribués. Nous avons enfin évacué thermiquement un de ces réseaux covalents, le NPN-1(PhH) mais l'analyse porosimétrique a révélé qu'il n'était pas poreux une fois que les solvants invités aient été retirés de sa structure.

Finalement, au cours de nos recherches nous avons isolés quelques composés polynitroso sous la forme de cristaux verts monomériques. La structure de ces cristaux a été résolue et analysée en détails. Cette analyse a permis d'identifier les principales interactions faibles auxquelles participent les composés polynitroso à l'état cristallin. Des pistes de solutions ont alors pu être émises dans le but éventuel de modifier la structure de certains monomères et d'ainsi éviter la formation de cristaux sous une forme monomérique. De plus, ces études cristallographiques sont fondamentales à la compréhension des interactions intermoléculaires caractéristiques des nitrosoarènes à l'état solide, laquelle est à ce jour encore peu étudiée.

En somme, notre hypothèse de départ a pu être validée : nos travaux rendent disponibles des réseaux organiques covalents sous la forme de monocristaux qui peuvent être caractérisés en détails par diffraction des rayons X. De plus, notre stratégie semble prometteuse pour la synthèse de nouveaux réseaux covalents monocristallins via diverses réactions de polymérisation réversibles procédant par autoaddition. Enfin, notre étude établit un lien entre la science des polymères et la chimie supramoléculaire en démontrant comment des structures ordonnées, covalentes ou non, peuvent toutes deux être construites de façon prévisible. Il y a lieu de croire qu'il sera éventuellement possible de préparer des réseaux covalents complexes de dimensions suffisantes pour des applications optiques sophistiquées.

7.2 Perspectives futures

Puisque nos travaux ont porté sur la création d'une toute nouvelle classe de matériaux, plusieurs nouvelles avenues de recherche sont envisageables. Une continuation logique à nos travaux serait de préparer des monomères fonctionnalisés. La fonctionnalisation de la plupart des monomères tétraédriques que nous avons étudiés – par exemple le tétraphénylméthane – est difficilement réalisable car l'introduction de groupes fonctionnels en *ortho* du groupe nitroso rend notre méthodologie de synthèse inefficace et les positions en *méta* du groupe nitroso ne peuvent être substituées vu la congestion stérique autour de l'atome central. Cependant, les monomères tétraédriques comportant des groupes d'espacement biphényles ont le potentiel d'être fonctionnalisés. En effet, en utilisant les dérivés **7.1** du 4-bromo-4'-iodo-1,1'-biphényle, il serait possible de préparer une série de précurseurs **7.2** pouvant être convertis en composés tétranitroso susceptibles de polymériser en réseaux diamantoïdes fonctionnalisés (**Schéma 7.1**). L'intérêt d'une telle entreprise est multiple : d'abord, elle ouvre la voie à l'introduction d'interactions non-covalentes stabilisant la structure des NPNs; ensuite, elle laisse entrevoir la possibilité de fonctionnaliser les canaux dans la structure cristalline des NPN; enfin, elle permet d'étudier en plus grand détails les relations entre la structure et les propriétés des NPNs.

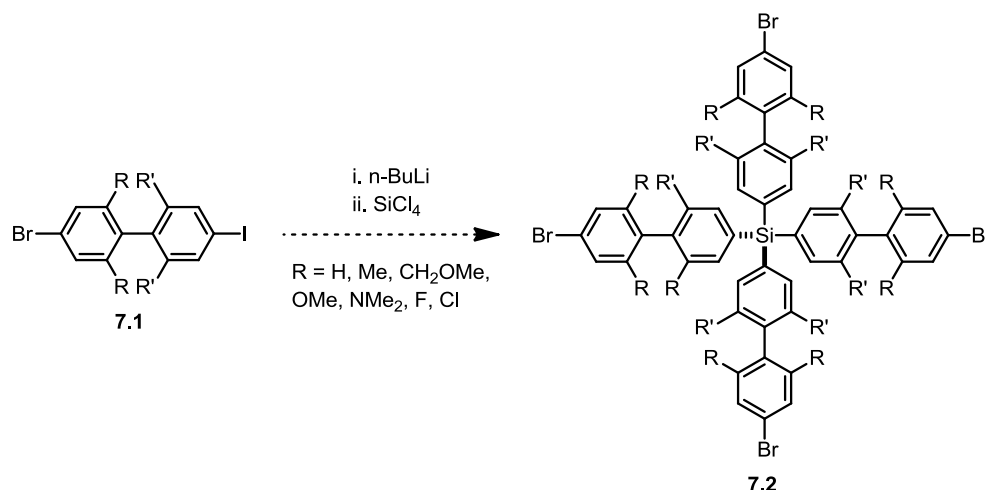


Schéma 7.1. Voie de synthèse hypothétique de précurseurs aux composés tétranitroso fonctionnalisés.

La copolymérisation des composés polynitroso a à peine été effleurée dans notre étude et des opportunités intéressantes sont facilement concevables. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 2, des nitrosoarènes potentiellement très réactifs dans les réactions de dimérisation, mais qui ne forment pourtant pas de dimères en solutions ou à l'état solide, peuvent être conçus en introduisant des groupements *tert*-butyles en ortho des groupes nitroso. Ainsi, un copolymère formé d'azodioxydes *trans* pourrait être synthétisé, par exemple, par la réaction entre le tétrakis(4-nitrosophényl)méthane (**1.13**) et le 2,3,5,6-tétra-*tert*-butyl-1,4-dinitrosobenzène (**7.3**) (**Figure 1.12**). Bien que le tétrakis(4-nitrosophényl)méthane puisse polymériser avec lui-même pour former le NPN-1, la présence du 2,3,5,6-tétra-*tert*-butyl-1,4-dinitrosobenzène devrait favoriser la formation d'un copolymère vu la forte propension d'un tel composé à participer à une dimérisation croisée. Par ailleurs, les groupes *tert*-butyles favoriseront la formation d'azodioxydes *trans* compte tenu de l'encombrement stérique qu'ils imposent.

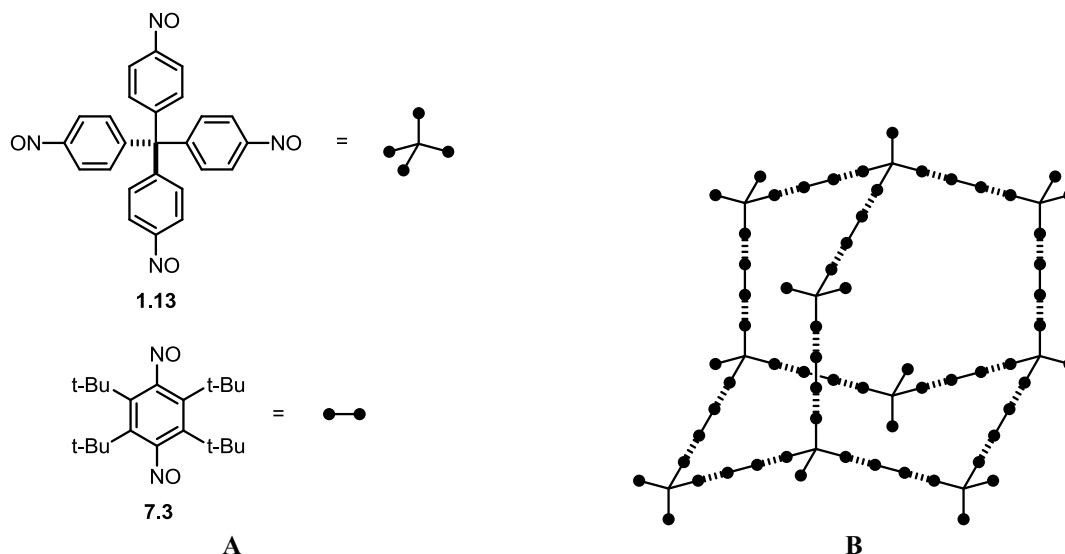


Figure 7.1. (A) Structures du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane et du 2,5-di-*tert*-butyl-1,4-dinitrosobenzène. (B) Représentation partielle de la structure du réseau diamantoïde anticipé résultant de la copolymérisation du tétrakis(4-nitrosophényl)méthane et le 2,5-di-*tert*-butyl-1,4-dinitrosobenzène.

Une seconde possibilité offerte par l'association de composés polynitroso de structures différentes est la formation de cages moléculaires.²⁵⁹ En effet, en choisissant judicieusement la géométrie des composés polynitroso, des entités tridimensionnelles discrètes pourraient être préparées. En guise d'exemple, l'association de huit molécules du composé trinitroso **7.4** avec douze molécules du composé dinitroso coudé **7.5** pourrait conduire à la formation de la cage **7.6** (Figure 7.2).

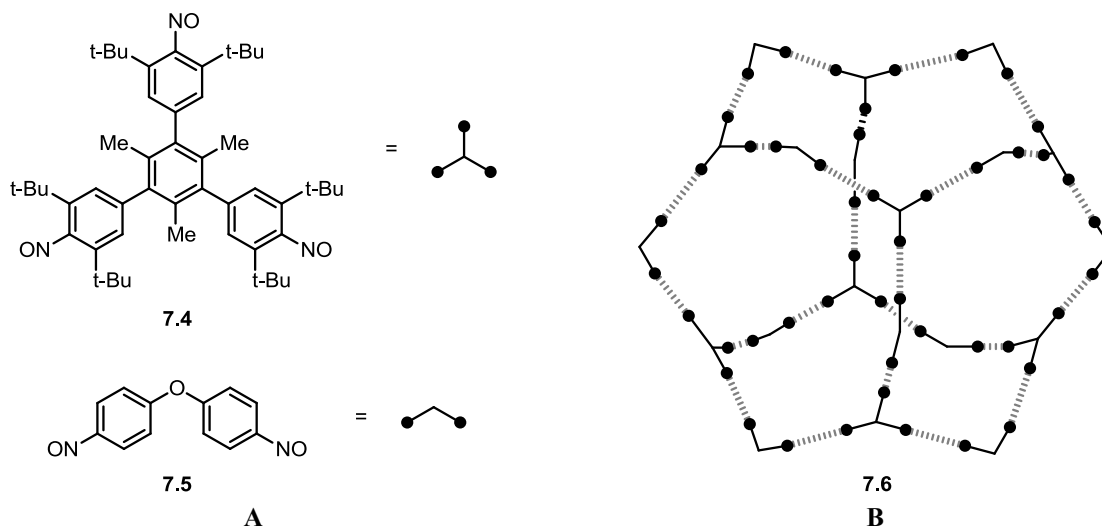


Figure 7.2. (A) Structures des composés 7.4 et 7.5. (B) Représentation de la structure de la cage moléculaire 7.6 anticipée résultant de l'assemblage des composés 7.4 et 7.5.

Les composés 7.4 et 7.5 ne devraient pas s'associer avec eux-mêmes : la dimérisation du composé trinitroso 7.4 est empêchée par l'encombrement stérique conféré par les groupements *tert*-butyles, alors que la dimérisation du composé dinitroso 7.5 est défavorable à cause de la stabilisation découlant d'un effet mésomère important. La synthèse de ces composés pourrait potentiellement être réalisée par les voies de synthèse illustrées au **Schéma 7.2**.

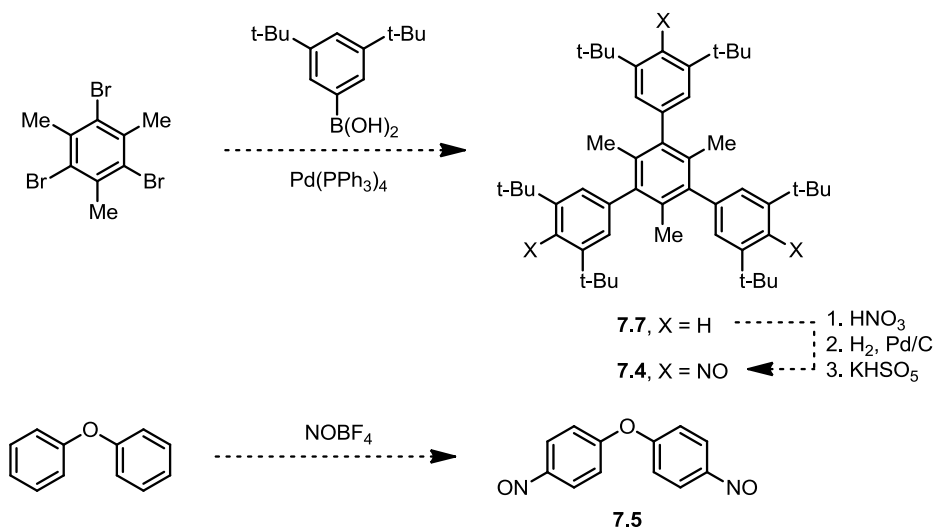


Schéma 7.2. Voies de synthèse plausibles des composés **7.4** et **7.5**.

Tel que mentionné précédemment, on peut envisager la synthèse de réseaux organiques covalents par d'autres réactions que la dimérisation des nitrosoarènes. Une réaction semblable à cette dernière est la dimérisation des carbènes hétérocycliques. En effet, bien que les carbènes hétérocycliques soient de nos jours plutôt connus pour la persistance de leur forme monomérique,²⁶⁰ il est possible de concevoir logiquement la structure de ces carbènes pour atteindre un point où leur dimérisation est réversible.²⁶¹ D'ailleurs, l'équilibre entre les carbènes hétérocycliques et leur dimère, nommé « équilibre de Wanzlick » en l'honneur du chimiste qui a proposé son existence, a longtemps été un sujet de controverse.²⁶² La polymérisation réversible des composés comportant deux carbènes hétérocycliques, par exemple le carbène **7.8**, a été démontrée en 2006 par Kamplain et Bielawski (**Schéma 7.3**). En procédant de la même façon que Kamplain et Bielawski, mais en employant des composés rigides comportant trois ou quatre carbènes hétérocycliques, par exemple les dérivés du triphénylène **7.9** ou du tétraphénylène **7.10**, on peut facilement imaginer comment des réseaux bi- ou tridimensionnels pourraient résulter de leur polymérisation. Cependant, précisons qu'un désavantage majeur de ces matériaux est qu'ils décomposent à l'air libre pour donner des urées.

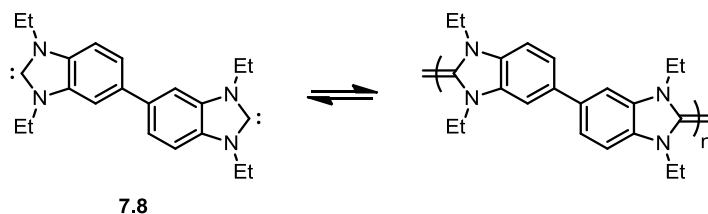
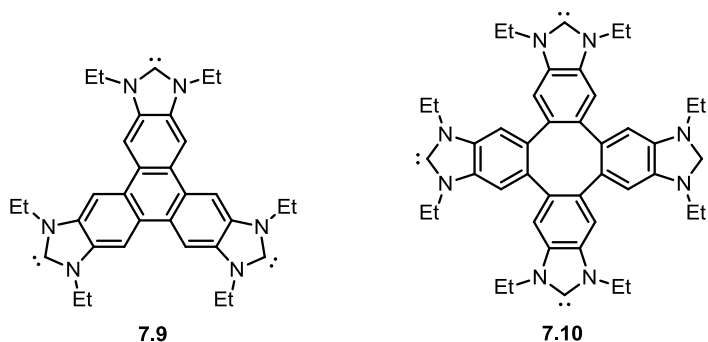


Schéma 7.3. Polymérisation réversible du dicarbène **7.8**.



Avant de conclure définitivement, nous tenons à mentionner que durant la rédaction de cette thèse, deux exemples de réseaux covalents bidimensionnels isolés sous la forme de monocristaux ont été rapportés indépendamment par les groupes de recherche de King et de Schlüter.²⁶³ Pour y parvenir, ces deux groupes ont utilisé la même stratégie, soit la photodimérisation, de monocristal à monocristal, des dérivés de l'anthracène, en occurrence les dérivés **7.11** et **7.12** (**Schéma 7.4**).

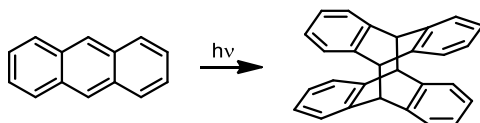
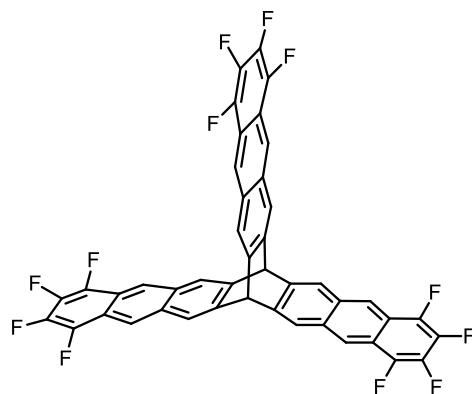
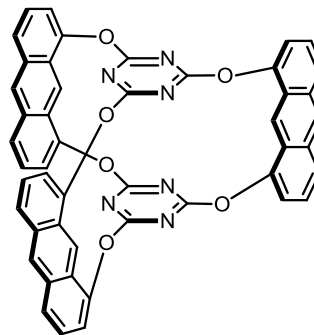


Schéma 7.4. Photodimérisation de l'anthracène.



7.11



7.12

Il ne fait nul doute que nos résultats, combinés à ceux de King et de Schlüter, vont catalyser une vague d'intérêt dans la recherche sur les matériaux organiques covalents. En effet, la possibilité d'adapter la structure des matériaux à l'échelle moléculaire et de les caractériser en détails par diffraction des rayons X leur confère certainement un avenir brillant.

Science without contact with experiments is an enterprise which is likely to go completely astray into imaginary conjecture.
– Hannes Alfvénⁱ

Chapitre 8

Partie expérimentale

8.1 Informations générales

À moins d'indications contraires, toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote avec de la verrerie séchée à la flamme, et ce en utilisant les techniques standards pour la manipulation de réactifs sensibles à l'air. Les rendements rapportés réfèrent aux produits purs isolés après chromatographie sur gel de silice ou recristallisation. Les chromatographies sur couche mince ont été effectuées à l'aide de plaques de gel de silice sur support de verre et, après élution, les produits ont été détectés avec une lampe UV et/ou des vapeurs d'iode. Les chromatographies sur colonne de type « flash » ont été réalisées selon la procédure décrite par Still²⁶⁴ en utilisant un gel de silice de 230-400 mesh.

Les procédures synthétiques et la caractérisation des nouveaux produits mentionnés dans le cadre de cette thèse seront décrites dans l'annexe 1. En accord avec la politique du Département de chimie de l'Université de Montréal, celles-ci seront présentées en langue anglaise par souci d'uniformité avec les articles publiés. Les données cristallographiques seront aussi rapportées dans les annexes subséquentes.

ⁱ « La science sans contact avec l'expérience est une entreprise susceptible de s'égarer complètement dans des conjectures imaginaires. » *Evolution of the Solar System*, NASA, 1976.

8.2 Instrumentation

Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil Barnstead Electrothermal Digital IA9200 et n'ont pas été corrigés. Les spectres infrarouges (FTIR) ont été enregistrés sur un appareil Nicolet 6700 FTIR spectrophotometer équipé d'une sonde ATR Spectratech Foundations. Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ^1H et ^{13}C ont été enregistrés en solution sur les appareils Bruker Avance 400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz) ou Bruker Avance 500 (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 125 MHz). Tous les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport à une référence interne provenant du solvant résiduel non deutéré. L'analyse des spectres de RMN est présentée dans l'ordre suivant : le déplacement chimique du système suivi de sa multiplicité (s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, qn = quintet, sx = sextet, h = heptet, o = octet, m = multiplet et br = large), de son intégration et des constantes de couplage qui y sont associées. Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide ont été enregistrés sur un appareil Bruker Avance 600 WB. Les spectres de masse de haute résolution ont été obtenus à partir d'un spectromètre Agilent Technologies TOF LC/MS. Le détecteur de masse était muni soit d'une source APCI (atmospheric pressure chemical ionization) ou d'une source ESI (electrospray ionization). Les analyses élémentaires ont été effectuées soit sur un appareil Fisons Instruments EA1108 analyzer ou un appareil Costech ECS 4010. Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur un appareil TA Instruments Hi-Res TGA 2950. Les micrographies optiques ont été enregistrées sur un microscope Olympus BX51 équipé d'une caméra couleur Spot Insight 3.2.0.

8.3 Réactifs

À moins d'indications contraires, les réactifs employés proviennent de sources commerciales (Sigma-Aldrich, Alfa Aesar ou Chem-Impex International Inc.) et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Le dichlorométhane, l'éther de diéthyle, le tétrahydrofurane, le toluène et la triéthylamine ont été séchés et désoxygénés à l'aide d'un système de colonnes de type GlassContour. Le benzène a été distillé sous azote et conservé en présence de tamis moléculaire (4 Å). Le tétrachlorosilane a été distillé sous azote avant chaque réaction. Le

tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0)²⁶⁵ et le tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0)²³⁸ ont été préparés selon les procédures rapportées dans la littérature. Le 5-(di-*tert*-butylphosphino)-1',3',5'-triphényl-1'H-[1,4']bipyrazole (BippyPhos) a été préparé selon la procédure de Withbroe, Singer et Sieser.²⁶⁶ Le réactif de Fétizon a été préparé selon la procédure de Balogh, Fétizon et Golfier.²⁶⁷

8.4 Diffraction des rayons X sur monocristal

Les données ont été collectées sur un appareil Bruker Smart 4K équipé d'une anode tournante FR591 générant une radiation Cu K α , un diffractomètre Bruker équipé d'un goniomètre fixe χ , d'un détecteur APEX II CCD et d'une source Incoatec Microfocus,²⁶⁸ ou d'un diffractomètre Bruker équipé d'une source Liquid Metal Jet. Les cristaux ont été montés sur une boucle de fibre et soigneusement centrés. Une fois qu'un cristal approprié ait été sélectionné, les paramètres de maille ont été déterminés à partir d'un ensemble de 99 images, et la collecte d'un ensemble complet de données a été lancée en utilisant un grand nombre de balayages ω . La réduction et l'analyse des données ont été effectuées avec la suite de logiciels Bruker AXS (APEX2, SAINT, SADABS et XPREP).²⁶⁹ Les structures ont été déterminées en utilisant la suite de logiciels SHELX.²⁷⁰ Les structures ont été affinées par la méthode des moindres carrés sur F2 avec tous les atomes autres que l'hydrogène définis anisotropement. Les atomes d'hydrogène ont été placés dans des positions calculées en utilisant les modèles classiques implémentés dans le logiciel SHELX. Les structures cristallines des NPNs incluent des molécules de solvant qui se sont révélées être désordonnées sur les sites de haute symétrie à l'intérieur des cavités. Le désordre a d'abord été modélisé à l'aide de pseudoatomes qui ont été localisés sur le plus haut pic de densité électronique résiduelle calculée à partir de la carte de Fourier. Plusieurs pseudoatomes ont ainsi été introduits dans le modèle afin de réduire le facteur d'accord jusqu'à environ 10%. Ce modèle a été plus tard utilisé pour calculer les patrons de diffraction de poudre incluant la contribution des molécules de solvants incluses (*vide infra*). Dans les cycles finaux de l'affinage, les contributions des molécules de solvant désordonnées ont été prises en compte en utilisant la routine SQUEEZE implémentée dans le

logiciel.²⁷¹ Les détails des calculs SQUEEZE sont inclus dans les fichiers CIF pour chaque structure.

8.5 Diffraction des rayons X sur poudre

Les poudres microcristallines du NPN-1, du NPN-2 et du NPN-3 ont été analysées en mode réflexion géométrique en utilisant un instrument Bruker D8 Discover (géométrie θ - θ) équipé d'une plateforme XYZ et d'un détecteur HI-STAR. Les rayons X ont été générés en utilisant une source scellée conventionnelle avec une anode de cuivre produisant un rayonnement Cu K α ($\lambda = 1.54178$ Å). Les échantillons ont été broyés doucement puis montés sur un porte-échantillon plat. La collecte de données a impliqué l'acquisition de quatre sections différentes avec une augmentation graduelle de la position angulaire, donnant quatre trames bidimensionnelles de diffraction des rayons X différentes qui ont été intégrées et combinées pour produire le diffractogramme final. Les diffractogrammes de diffraction calculés ont été générés à partir de fichiers SHELX provenant de l'analyse des monocristaux, en utilisant le logiciel Mercury.²⁷²

8.6 Modélisations moléculaires

La modélisation et l'optimisation de la géométrie des molécules présentées ont été réalisées avec le logiciel ChemBio3D Ultra 11.0. L'énergie de chacune des molécules étudiées fut tout d'abord minimisée selon l'algorithme MM2 à partir de différentes géométries de départ, lesquelles obtenues en variant les angles dièdres de chacune des liaisons présentant une rotation libre. Une fois qu'une structure optimale ait été identifiée de cette façon, une dynamique moléculaire de 20 picosecondes fut faite par MM2 (chaque étape dure 2 femtosecondes, 10000 étapes, taux de chauffe de 1 kcal·atome⁻¹·ps⁻¹ avec une température cible de 300 K). Les structures résultantes ont finalement été optimisées avec l'algorithme MMFF94 pour la minimisation de l'énergie jusqu'à un gradient RMS de 0.001.

Bibliographie

- ¹ (a) White, L. *The Science of Culture: A Study of Man and Civilization*, Grove Press: New York, 1949. (b) Lenski, G. *Power and Privilege: A Theory of Social Stratification*, McGraw-Hill: New York, 1984.
- ² Pagliaro, M. *Nano-Age: How Nanotechnology Changes Our Future*, Wiley VCH: Weinheim, 2010.
- ³ Gibbs, J. W.; Bumstead, H. A.; Longley, W. R.; Van Name, R. G. *The Collected Works of J. Willard Gibbs*, Longmans, Green and Co.: New York, 1928.
- ⁴ Watson, J. D.; Crick, F. H. C. *Nature* **1953**, 171, 737.
- ⁵ Mulheirn, G. *Endeavour* **2000**, 24, 107.
- ⁶ Stephenson, N. *The Diamond Age or, A Young Lady's Illustrated Primer*, Bantam Dell: New York, 1995.
- ⁷ Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, 2nd Ed.; Wiley: New-York, 2009.
- ⁸ Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd Ed.; Academic Press: New York, 2011.
- ⁹ Lodish, H.; Berk, A.; Zipursky, S. L.; Matsudaira, P.; Baltimore, D.; Darnell, J. *Molecular Cell Biology*, 4th Ed.; W. H. Freeman: New York, 2000.
- ¹⁰ http://en.wikipedia.org/wiki/File:DNA_Structure%2BKey%2BLabelled.pn_NoBB.png. Accédé le 1^{er} novembre 2014.
- ¹¹ Mera, H; Takata, T. High-Performance Fibers. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- ¹² http://www.safeguardclothing.com/media/catalog/product/cache/9/image/9df78eab33525d08d6e5fb8d27136e95/c/o/coovert_1.jpg. Accédé le 23 novembre 2014.
- ¹³ Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2311.
- ¹⁴ Allen, F. H.; Motherwell, W. D. S.; Raithby, P. R.; Shields, G. P.; Taylor, R. *New J. Chem.* **1999**, 23, 25.
- ¹⁵ Dunitz, J. D. *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 177.
- ¹⁶ Pepinsky, R. *Phys. Rev.* **1955**, 100, 971.
- ¹⁷ Schmidt, G. M. J. *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 647.
- ¹⁸ (a) Abdelmoty, I.; Buchholz, V.; Di, L.; Guo, C.; Kowitz, K.; Enkelmann, V.; Wegner, G.; Foxman, B. M. *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 2210. (b) Cohen, M. D.; Schmidt, G. M. J.; Sonntag, F. I. *J. Chem. Soc.* **1964**, 2000. (c) Cohen, M. D.; Schmidt, G. M. J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1996. (d) de Jong, A. W. K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, 56, 818.
- ¹⁹ Desiraju, G. R. *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific: London, 2011.
- ²⁰ (a) Kitaigorodskii, A. I. *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau: New-York, 1961. (b) Kitaigorodskii A. I. *Molecular crystals and molecules*, Academic Press: New York, 1973.
- ²¹ Etter, M. C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120.
- ²² (a) Spek, A. L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University: Utrecht, 2001. (b) van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 194.
- ²³ (a) Dunitz, J. D. *Chem. Commun.* **2003**, 545. (b) Gavezzotti, A. *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 309. (c) Maddox, J. *Nature* **1988**, 335, 201.

-
- ²⁴ (a) Wuest, J. D. *Chem. Commun.* **2005**, 5830 (b) Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696.
- ²⁵ Ermer, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3747.
- ²⁶ Pour un article de revue récent, voir : Tian, J.; Thallapally, P. K.; McGrail, B. P. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1909.
- ²⁷ Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737.
- ²⁸ He, H.; Xiang, S.; Chen, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14570.
- ²⁹ Wu, D.; Xu, F.; Sun, B.; Fu, R.; He, H.; Matyjaszewski, K. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3959.
- ³⁰ Baekeland, L. H. *Ind. Eng. Chem.* **1909**, *1*, 149.
- ³¹ http://en.wikipedia.org/wiki/Bakelite#mediaviewer/File:Bakelite_radio.jpg. Accédé le 23 novembre 2014.
- ³² Ben, T.; Qiu, S. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 17.
- ³³ Ben, T.; Ren, H.; Ma, S.; Cao, D.; Lan, J.; Jing, X.; Wang, W.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M.; Qiu, S.; Zhu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457.
- ³⁴ Yamamoto, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 621.
- ³⁵ Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- ³⁶ Pour des articles de revue, voir : (a) Jin, Y.; Yu, C.; Denman, R. J.; Zhang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6634. (b) Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898.
- ³⁷ Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *310*, 1166.
- ³⁸ El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Medoza-Cortez, J. L.; Côté, A. P.; Taylor, R. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2007**, *316*, 268.
- ³⁹ Pour des articles de revue sur les réseaux organiques covalents, voir : (a) Ding, S.-Y.; Wang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 548. (b) Feng, X.; Ding, X.; Jiang, D. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010.
- ⁴⁰ Lanni, L. M.; Tilford, R. W.; Bharathy, M.; Lavigne, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13975.
- ⁴¹ Uribe-Romo, F. J.; Hunt, J. R.; Furukawa, H.; Klöck, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570.
- ⁴² Bojdys, M. J.; Jeromenok, J.; Thomas, A.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2202.
- ⁴³ Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450.
- ⁴⁴ Lukose, B.; Kuc, A.; Heine, T. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2388.
- ⁴⁵ Zhang, D.; Oleynikov, P.; Hovmöller, S.; Zou, X. Z. *Kristallogr.* **2010**, *225*, 94.
- ⁴⁶ Zhang, Y.-B.; Su, J.; Furakawa, H.; Yun, Y.; Gándara, F.; Duong, A.; Zou, X.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16336.
- ⁴⁷ <https://lasers.llnl.gov/about/how-nif-works/seven-wonders/rapid-growth-crystals>. Accédé le 1^{er} novembre 2014.
- ⁴⁸ <http://gemesis.com/blog/3ct-grown-diamond-sets-new-record/>. Accédé le 1^{er} novembre 2014.
- ⁴⁹ Smith, B. J.; Dichtel, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8783.
- ⁵⁰ Ce chapitre est une version abrégée d'un manuscrit, en langue anglaise, qui a récemment été soumis au journal *Chemical Reviews*.

-
- ⁵¹ Pour un survol de l'historique des composés C-nitroso, voir : Gowenlock, B. G.; Richter-Addo, G. B. *J. Chem. Ed.* **2008**, *85*, 1243.
- ⁵² Baeyer, A.; Caro, H. *Chem. Ber.* **1874**, *7*, 809.
- ⁵³ Baeyer, A.; Caro, H. *Chem. Ber.* **1874**, *7*, 963.
- ⁵⁴ Baeyer, A. *Chem. Ber.* **1874**, *7*, 1638.
- ⁵⁵ Behrend, R.; König, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1891**, 263, 175.
- ⁵⁶ Piloty, O. *Chem. Ber.* **1898**, *31*, 452.
- ⁵⁷ (a) Ingold, C. K.; Piggott, H. A. *J. Chem. Soc.* **1924**, 125, 168. (b) Staudinger, H.; Jelagin, S. *Chem. Ber.* **1911**, *44*, 365.
- ⁵⁸ Bamberger, E.; Renaud, E. *Chem. Ber.* **1897**, *30*, 2278.
- ⁵⁹ (a) Wieland, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1903**, 329, 225. (b) Behrens, W.; Behrend, R. *Liebigs Ann. Chem.* **1902**, 323, 265. (c) Kjellin, C. *Chem. Ber.* **1897**, *30*, 1969.
- ⁶⁰ Hammick, D. L.; New, R. G. A.; Williams, R. B. *J. Chem. Soc.* **1934**, 29.
- ⁶¹ Hammick, D. L.; New, R. G. A.; Sutton, L. E. *J. Chem. Soc.* **1932**, 742.
- ⁶² Fenimore, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3226.
- ⁶³ Darwin, C.; Hodgkin, D. C. *Nature* **1950**, *166*, 827.
- ⁶⁴ Smith, J. W. *J. Chem. Soc.* **1957**, 1124.
- ⁶⁵ Taylor, T. W. J.; Baker, W. *The Organic Chemistry of Nitrogen*, Revised and Rewritten from N. V. Sidgwick's First Edition; Clarendon Press: Oxford, 1937.
- ⁶⁶ Gowenlock, B. G.; Trotman, J. *J. Chem. Soc.* **1955**, 4190.
- ⁶⁷ Lüttke, W. Z. *Elektrochem.* **1957**, *61*, 976.
- ⁶⁸ Lüttke, W. Z. *Elektrochem.* **1957**, *61*, 302.
- ⁶⁹ Dieterich, D. A.; Paul, I. C.; Curtin, D. Y. *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1710.
- ⁷⁰ (a) Hodgson, H. H. *J. Chem. Soc.* **1937**, 520. (b) Havinga, E.; Schors, A. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1950**, *69*, 457. (c) Pilichowski, J.-F.; Boule, P.; Billard, J. P. *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 2143. (d) Norris, R. K.; Sternhell, S. *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 841. (e) Norris, R. K.; Sternhell, S. *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 935. (f) Norris, R. K.; Sternhell, S. *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 2621. (g) Kržan, A.; Crist, D. R.; Horák, V. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2000**, *528*, 237.
- ⁷¹ Nakamoto, K.; Rundle, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1113.
- ⁷² Vančik, H. *Aromatic C-nitroso Compounds*, Springer: New York, 2013.
- ⁷³ Pilepić, V.; Uršić, S. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2001**, *583*, 41.
- ⁷⁴ Talberg, H. J. *Acta Chem. Scand.* **1975**, *29A*, 919.
- ⁷⁵ Talberg, H. J. *Acta Chem. Scand.* **1977**, *31A*, 37.
- ⁷⁶ Talberg, H. J. *Acta Chem. Scand.* **1977**, *31A*, 743.
- ⁷⁷ Dhaneshwar, N. N.; Naik, S. N.; Tavale, S. S. *Acta Crystallogr.* **1991**, *C47*, 217.
- ⁷⁸ Talberg, H. J. *Acta Chem. Scand.* **1979**, *33A*, 289.
- ⁷⁹ Vančik, H.; Šimunić-Mežnarić, V.; Meštrović, E.; Halasz, I. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4829.
- ⁸⁰ Halasz, I.; Vančik, H. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4307.

-
- ⁸¹ Talberg, H. J. *Acta Chem. Scand.* **1978**, 32A, 401.
- ⁸² Pritchard, R. G.; Heaton, G. S.; El-Nahhal, I. M. *Acta Crystallogr.* **1989**, C45, 829.
- ⁸³ Talberg, H. J. *Acta Chem. Scand.* **1976**, 30A, 829.
- ⁸⁴ Wirth, S.; Wallek, A. U.; Zernickel, A.; Feil, F.; Sztiller-Sikorska, M.; Lesiak-Mieczkowska, K.; Brauchle, C.; Lorenz, I.-P.; Czyz, M.; *J. Inorg. Biochem.* **2010**, 104, 774.
- ⁸⁵ Talberg, H. J. *Acta Chem. Scand.* **1977**, 31A, 485.
- ⁸⁶ Samsonov, V. A.; Volodarsky, L. B.; Bagryanskaya, I. Y.; Gatilov, Y. U.; Shakirov, M. M. *Khi. Get. Soedin., SSSR* **1995**, 395.
- ⁸⁷ Bosch, E. *J. Chem. Crystallogr.* **2014**, 44, 98.
- ⁸⁸ Dieterich, D. A.; Paul, I. C.; Curtin, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6372.
- ⁸⁹ Prout, C. K.; Coda, A.; Forder, R. A.; Kamenar, B. *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, 3, 39.
- ⁹⁰ Lightfoot, A. P.; Pritchard, R. G.; Wan, H.; Warren, J. E.; Whiting, A. *Chem. Commun.* **2002**, 2072.
- ⁹¹ Fletcher, D. A.; Gowenlock, B. G.; Orrell, K. G.; Šik, V.; Hibbs, D. E.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 191.
- ⁹² Halasz, I.; Meštrović, E.; Čičak, H.; Mihalić, Z.; Vančik, H. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 8461.
- ⁹³ Fletcher, D. A.; Gowenlock, B. G.; Orrell, K. G.; Apperley, D. C.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A. *J. Chem. Res. (S)* **1999**, 202.
- ⁹⁴ Halasz, I.; Biljan, I.; Novak, P.; Meštrović, E.; Plavec, J.; Mali, G.; Smrečki, V.; Vančik, H. *J. Mol. Struct.* **2009**, 918, 19.
- ⁹⁵ Gowenlock, B. G.; McCullough, K. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 551.
- ⁹⁶ Kozhukh, J.; Lopes, J. F.; Dos Santos, H. F.; Lippard, S. J. *Organometallics* **2012**, 31, 8063.
- ⁹⁷ Alemasov, Yu. A.; Slaschinin, D. G.; Tovbis, M. S.; Kirik, S. D. *J. Mol. Struct.* **2011**, 985, 184.
- ⁹⁸ von Nussbaum, F.; Steglich, W.; Polborn, K. *Cambridge Structural Database* (Communication privée), 2005.
- ⁹⁹ Barnes, J.C.; Chudek, J. A.; Weakley, T. J. R. *Cambridge Structural Database* (Communication privée), 2005.
- ¹⁰⁰ Keussler, V.; Lüttke, W. *Z. Elektrochem.* **1959**, 63, 614.
- ¹⁰¹ Hoffmann, R.; Gleiter, W.; Mallory, F. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1460.
- ¹⁰² Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397.
- ¹⁰³ Bürgi, H. B.; Dunitz, J. D.; Lehn, J. M.; Wipff, G. *Tetrahedron* **1974**, 30, 1563.
- ¹⁰⁴ Lüttke, W.; Skancke, P. N.; Traetteberg, M. *Theor. Chim. Acta* **1994**, 87, 321.
- ¹⁰⁵ Ruud, K.; Helgaker, T.; Uggerud, E. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1997**, 393, 59.
- ¹⁰⁶ Fehling, C.; Friedrichs, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17912.
- ¹⁰⁷ Chaudhry, A. U.; Gowenlock, B. G. *J. Chem. Soc. B* **1968**, 1083.
- ¹⁰⁸ Wajer, Th. A. J. W.; de Boer, Th. J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1972**, 91, 565.
- ¹⁰⁹ Minato, T.; Yamabe, S.; Oda, H. *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 2740.
- ¹¹⁰ Orrell, K. G.; Sik, V.; Stephenson, D. *Magn. Reson. Chem.* **1987**, 25, 1007.
- ¹¹¹ Haworth, R. D.; Lapworth, A. *J. Chem. Soc., Trans.* **1921**, 119, 768.

-
- ¹¹² Samsonov, V. A.; Volodarskii, L. B.; Bagryanskaya, I. Y.; Gatilov, Y. V.; Shakirov, M. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1995**, 31, 344.
- ¹¹³ Wróbel, Z.; Kwast, A. *Synthesis* **2010**, 22, 3865.
- ¹¹⁴ Bamberger, E. *Chem. Ber.* **1895**, 28, 1218.
- ¹¹⁵ Fischer, O.; Hepp, E. *Chem. Ber.* **1886**, 19, 2991.
- ¹¹⁶ Wacker, L.; *Liebigs Ann. Chem.* **1888**, 243 290.
- ¹¹⁷ Boeddinghaus, W. *Liebigs Ann. Chem.* **1889**, 255 144.
- ¹¹⁸ Müller, E.; Hory, E.; Krüger, W.; Kreutzmann, W. *Liebigs Ann. Chem.* **1932**, 493, 166.
- ¹¹⁹ Matzudaira, C. *Chem. Ber.* **1887**, 20, 1611.
- ¹²⁰ Cloëz, C. C. *R. Acad. Sci.* **1897**, 124, 898.
- ¹²¹ Brand, K.; Stohr, E. *Chem. Ber.* **1906**, 39, 4058.
- ¹²² Cain, J. J. *J. Chem. Soc., Trans.* **1908**, 93, 681.
- ¹²³ Holmes, R. R. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3076.
- ¹²⁴ Taft, R. W.; Price, E.; Fox, I. R.; Lewis, I. C.; Andersen, L. K. K.; Davis, G. T. *Org. Biomol. Chem.* **1963**, 85, 709.
- ¹²⁵ Baeyer, A.; Knorr, E. *Chem. Ber.* **1902**, 35, 3034.
- ¹²⁶ Rinkes, I. J. *Chem. Weekblad.* **1914**, 11, 95.
- ¹²⁷ Baudisch, O.; Fürst, R. *Chem. Ber.* **1915**, 47, 1665.
- ¹²⁸ Bamberger, E.; Elger, F. *Chem. Ber.* **1903**, 36, 3645.
- ¹²⁹ Alway, F. J.; Welsh, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1902**, 24, 1052.
- ¹³⁰ Bamberger, E.; *Chem. Ber.* **1895**, 28, 245.
- ¹³¹ Kirpal, A. *Chem. Ber.* **1897**, 30, 1597.
- ¹³² Fischer, E. *Chem. Ber.* **1896**, 29, 2062.
- ¹³³ Alway, F. J.; Walker, A. B. *Chem. Ber.* **1903**, 36, 2312.
- ¹³⁴ Alway, F. J. *Chem. Ber.* **1904**, 37, 333.
- ¹³⁵ Lutz, R. E.; Lytton, M. R. *J. Org. Chem.* **1937**, 2, 68.
- ¹³⁶ Meisenheimer, J.; *Chem. Ber.* **1903**, 36, 4174.
- ¹³⁷ Alway, F. J.; *Chem. Ber.* **1903**, 36, 2530.
- ¹³⁸ Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165.
- ¹³⁹ Özhan, S.; Piringçioğlu, N. *Turk. J. Chem.* **2010**, 34, 399.
- ¹⁴⁰ Gowenlock, B. G.; Maidment, M. J.; Orrell, K. G.; Prokes, I.; Roberts, J. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1904.
- ¹⁴¹ Dahn, H.; Péchy, P.; Flögel, R. *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 306.
- ¹⁴² Fletcher, D. A.; Gowenlock, B. G.; Orrell, K. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 797.
- ¹⁴³ Fletcher, D. A.; Gowenlock, B. G.; Orrell, K. G.; Šik, V. *Magn. Reson. Chem.* **1995**, 33, 561.
- ¹⁴⁴ Calder, I. C.; Garratt, P. J. *Tetrahedron* **1969**, 25, 4023.

-
- ¹⁴⁵ Furness, A. R.; Buckley, P. D.; Jolley, K. W. *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 2303.
- ¹⁴⁶ Buckley, P. D.; Furness, A. R.; Jolley, K. W.; Pinder, D. N. *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 21.
- ¹⁴⁷ Bamberger, E.; Rising, A. *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 3878.
- ¹⁴⁸ Hammick, D. L. *J. Chem. Soc.* **1931**, 3105.
- ¹⁴⁹ Mallory, F. B.; Schueller, K. E.; Wood, C. S. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3312.
- ¹⁵⁰ (a) Mijs, W. J.; Hoeskstra, S. E.; Ulmann, R. M.; Havinga, E. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1958**, *77*, 746. (b) Holmes, R. R.; Bayer, R. P.; Errede, L. A.; Davis, H. R.; Wiesenfeld, A. W.; Bergman, P. M.; Nicholas, D. L. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3837. (c) Holmes, R. R.; Bayer, R. P.; Nicholas, D. L. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2912.
- ¹⁵¹ (a) Sundberg, R. J. *Tetrahedron* **1967**, *23*, 1583. (b) Okazaki, R.; Inamoto, N. *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1583. (c) Al-Tahou, B. M.; Gowenlock, B. G. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 353. (d) Gowenlock, B. G.; Cameron, M.; Boyd, A. S. F.; Al-Tahou, B. M.; McKenna, P. *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 514. (e) Fletcher, D. A.; Gowenlock, B. G.; Orrell, K. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 2201. (f) Schaper, K. *Magn. Reson. Chem.* **2008**, *46*, 1163.
- ¹⁵² Azoulay, M.; Wettermark, G. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2591.
- ¹⁵³ Orrell, K. G.; Stephenson, D.; Rault, T. *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 368.
- ¹⁵⁴ Azoulay, M.; Lippman, R.; Wettermark, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 256.
- ¹⁵⁵ Orrell, K. G.; Stephenson, D.; Verlaque, J. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 1297.
- ¹⁵⁶ Ide, H.; Hagi, A.; Ohsumi, S.; Murakami, A.; Makino, K. *Biochem. Int.* **1992**, *27*, 367.
- ¹⁵⁷ Glaser, R.; Murmann, R. K.; Barnes, C. L. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1047.
- ¹⁵⁸ Venpin, W. K. P. F.; Kennedy, E. M.; Mackie, J. C.; Dlugogorski, B. Z. *J. Chem. Eng. Data* **2013**, *58*, 1005.
- ¹⁵⁹ (a) Batt, L.; Gowenlock, B. G. *J. Chem. Soc.* **1960**, 376. (b) Schwartz, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4353. (c) Gowenlock, B. G.; Kay, J. *J. Chem. Soc.* **1962**, 2880.
- ¹⁶⁰ Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334.
- ¹⁶¹ Witanowski, M.; Biedrzycka, Z.; Sicinski, W.; Webb, G. A. *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 262.
- ¹⁶² Wanner, M. J.; Koomen, G.-J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **2001**, 1908.
- ¹⁶³ Smith, M. A.; Weinstein, B.; Greene, F. D. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4597.
- ¹⁶⁴ Bown, D. H. *Synthesis and investigation of aryl azo dioxide-bisnitroso systems*. Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, 1983.
- ¹⁶⁵ Pour des exemples représentatifs, voir : (a) Cerri, V.; Frejaville, C.; Vila, F.; Allouche, A.; Gronchi, G.; Tordo, P. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1447. (b) Gowenlock, B. G.; Cameron, M.; Boyd, A. S. F.; Al-Tahou, B. M.; McKenna, P. *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 514. (c) Yozo, M.; Yoshikazu, Y.; Yoshio, T.; *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4786.
- ¹⁶⁶ Barclay, L. R. C.; Carson, D. L.; Gray, J. A.; Grossman, M.; Khazanie, P. G.; Milton, J. R.; Scott, C. E. *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 2665.
- ¹⁶⁷ Batyuk, V. A.; Shabatina, T. I.; Morozov, Y.N.; Ryapisov, S. V.; Sergeev, G.B. *Vestn. Mos. Univ. Ser. 2: Khim.* **1988**, *29*, 270.
- ¹⁶⁸ (a) I. Biljan, G. Cvjetojević, V. Smrečki, P. Novak, G. Mali, J. Plavec, D. Babić, Z. Mihalić and H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **2010**, *979*, 22. (b) Halasz, I.; Biljan, I.; Novak, P.; Meštrović, E.; Plavec, J.; Mali, G.; Smrečki, V.; Vančik, H.; *J. Mol. Struct.* **2009**, *918*, 19. (c) Šimunić-Mežnarić, V.; Meštrović, E.;

Tomišić, V.; Žgela, M.; Vikić-Topić, D.; Čičak, H.; Novak, P.; Vančik, H. *Croat. Chem. Acta* **2005**, *78*, 511.

¹⁶⁹ Pour une revue sur les composés dinitroso et polynitroso, voir : Gowenlock, B. G.; Richter-Addo, G. B. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 797.

¹⁷⁰ Pour des exemples représentatifs, voir : (a) Fabré, R.; Bertrand, G. *Revue Générale du Caoutchouc et des Plastiques* **1965**, *42*, 405. (b) v. Braun, J.; Heider, K.; Müller, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, *51*, 737. (c) Morley, H. F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*, 1793.

¹⁷¹ Wirth, S.; Bartha, F.; Lorenz, I.-P. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2176.

¹⁷² Rathore, R.; Kim, J. S.; Kochi, J. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 2675.

¹⁷³ Pour des exemples représentatifs, voir : (a) Paradisi, C.; González-Trueba, G.; Scorrano, G. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 877. (b) Kempter, F. E.; Castle, R. N. *J. Heterocyclic Chem.* **1969**, *6*, 523. (c) Kempter, F. E.; Castle, R. N. *J. Heterocyclic Chem.* **1968**, *5*, 583.

¹⁷⁴ Whittleton, S. N.; Dunitz, J. D. *Acta Crystallogr.* **1982**, *B38*, 2052.

¹⁷⁵ Katritzky, A. R.; Gordeev, M. F. *Heterocycles* **1993**, *35*, 483.

¹⁷⁶ Boulton, A. J.; Gray, A. C. G.; Katritzky, A. R. *J. Chem. Soc.* **1965**, 168, 5958.

¹⁷⁷ Bailey, A. S.; Case, J. R. *Tetrahedron* **1958**, *3*, 113.

¹⁷⁸ Nietzki, R.; Kehrmann, F. *Chem. Ber.* **1887**, *20*, 613.

¹⁷⁹ Hacker, N. P. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5937.

¹⁸⁰ Anderson, L.; Cameron, M.; Gowenlock, B. G.; McEwen, I. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 243.

¹⁸¹ Baum, T. H.; Larson, C. E.; Hacker, N. P. *Chem Mater* **1994**, *6*, 1978.

¹⁸² *The Complete Book on Rubber Processing and Compounding Technology*, Asia-Pacific Business Press: Delhi, 2006.

¹⁸³ Pour une revue sur la réaction de nitroso-ène, voir : Adam, W.; Krebs, O. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4131.

¹⁸⁴ (a) Klyuchnikov, O. R.; Chachkov, D. V.; Deberdeev, R. Ya.; Zaikov, G. E. *Russ. J. Appl. Chem.* **2005**, *78*, 315. (b) Gan, L. M.; Chew, C. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *24*, 371.

¹⁸⁵ (a) Anderson, L.; Boyd, A. S. F.; Cameron, M.; Gowenlock, B. G.; Higginson, C. M.; McEwen I. J.; Smith, G. P. *J. Chem. Res. (S)* **1994**, 245. (b) Ruggli, P.; Bartusch, G. *Helv. Chim. Acta* **1944**, *27*, 1371. (c) Kehrmann, F. *Chem. Ber.* **1915**, *48*, 2021. (d) Kehrmann, F.; Messinger, J. *Chem. Ber.* **1890**, *23*, 3557. (e) Best, T. T. *Liebigs Ann. Chem.* **1889**, 255, 176. (f) Pflug, L. *Liebigs Ann. Chem.* **1889**, 255, 168. (g) Mehne, P. *Chem. Ber.* **1888**, *21*, 729. (h) Nietzki, R.; Guiterman, A. L. *Chem. Ber.* **1888**, *21*, 428.

¹⁸⁶ Always, F. J.; Gortner, R. A. *Chem. Ber.* **1905**, *38*, 1899.

¹⁸⁷ Klyuchnikov, O. R.; Khairutdinov, F. G. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2004**, *53*, 1133.

¹⁸⁸ Klyuchnikov, O. R.; Khairutdinov, F. G.; Klyuchnikov, Y. O. *Russ. J. Appl. Chem.* **2004**, *77*, 1382.

¹⁸⁹ O'Neal, H. E.; Benson, S. W. *J. Chem. Eng. Data* **1970**, *15*, 266.

¹⁹⁰ Mandolini, L. *Intramolecular Reactions of Chain Molecules* dans "Advances in Physical Organic Chemistry" (V. Gold et D. Bethell, éditeurs), vol. 22, Academic Press, London, 1986.

¹⁹¹ Muller, T.; Bräse, S.; *RSC Advances* **2014**, *4*, 6886.

- ¹⁹² Gibson, H. W.; Lee, S.-H.; Engen, P. T.; Lecavalier, P.; Sze, J.; Shen, Y. X.; Bheda, M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3748.
- ¹⁹³ Halgren, T. A. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 490.
- ¹⁹⁴ Maly, K. E.; Gagnon, E.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4306.
- ¹⁹⁵ Moorthy, J. N.; Natarajan, R.; Venugopalan, P. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8568.
- ¹⁹⁶ Beaudoin, D.; Blair-Pereira, J.-N.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Manuscrit en préparation*.
- ¹⁹⁷ Pour une revue sur la préparation des composés C-nitroso, voir : Gowenlock, B. G.; Richter-Addo, G. B. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3315.
- ¹⁹⁸ (a) D'Amico, J. J.; Tung, C. C.; Walker, L. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5957. (b) Adams, R.; Coleman, G. H. *Org. Synth.* **1922**, *2*, 17.
- ¹⁹⁹ (a) Radner, F.; Wall, A.; Loncar, M. *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 152. (b) Bosch, E.; Kochi, J. K. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5573 (c) Atherton, J. H.; Moodie, R. B.; Noble, D. R.; O'Sullivan, B. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 663. (d) Atherton, J. H.; Moodie, R. B.; Noble, D. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 699. (f) Atherton, J. H.; Moodie, R. B.; Noble, D. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 229.
- ²⁰⁰ Smith, L. I.; Taylor, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2460.
- ²⁰¹ Bartlett, E. H.; Eaborn, C.; Walton, D. R. M. *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1717.
- ²⁰² Taylor, E. C.; Danforth, R. H.; McKillop, A. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2088.
- ²⁰³ Molander, G. A.; Cavalcanti, L. N. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4402.
- ²⁰⁴ Mills, C. J. *Chem. Soc., Trans.* **1895**, *67*, 925.
- ²⁰⁵ (a) Sakaue, S.; Tsubakino, T.; Nishiyama, Y.; Ishii, Y. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3633. (b) Ibne-Rasa, K. M.; Edwards, J. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 763.
- ²⁰⁶ Caro, H. Z. *Angew. Chem.* **1898**, *11*, 845.
- ²⁰⁷ Pour des exemples représentatifs, voir : (a) Holmes, R. R.; Bayer, R. P.; Errede, L. A.; Davis, H. R.; Wiesenfeld, A. W.; Bergman, P. M.; Nicholas, D. L. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3837. (b) Langley, W. D. *Org. Synth.* **1942**, *22*, 44. (c) Bamberger, E. *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 1842.
- ²⁰⁸ (a) Yu, B.-Y.; Shirai, Y.; Tour, J. M. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10303. (b) Priewisch, B.; Rück-Braun, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2350. (c) Meenakshisundaram, S.; Sockalingam, R. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 897.
- ²⁰⁹ (a) Holmes, R. R.; Bayer, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3454. (b) Ibne-Rasa, K. M.; Koubek, E. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3240. (c) Gorrod, J. W. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 6155. (d) Haddadin, M. J.; Bitar, H. E.; Issidorides, C. H. *Heterocycles* **1979**, *12*, 323. (e) Abramovitch, R. A.; Challand, S. R.; Yamada, Y. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1541. (f) Castellano, J. A.; Green, J.; Kaufman, J. M. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 821. (g) Di Nunno, L.; Florio, S.; Todesco, P. E. *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1433.
- ²¹⁰ (a) Stowell, J. C.; Lau, C. M. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1614. (b) Sakaue, S.; Sakata, Y.; Nishiyama, Y.; Ishii, Y. *Chem. Lett.* **1992**, 289. (c) Tollari, S.; Cuscela, M.; Porta, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1510. (d) Porta, F.; Prati, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *157*, 123. (e) Møller, E. R.; Jørgensen, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11814.
- ²¹¹ Pour des exemples représentatifs, voir : (a) Fletcher, D. A.; Gowenlock, B. G.; Orrell, K. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2201. Mijs, W. J.; Hoeskstra, S. E.; Ulmann, R. M.; Havinga, E. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1958**, *77*, 746. (c) Lutz, R. E.; Lytton, M. R. *J. Org. Chem.* **1938**, *2*, 68.

- ²¹² Pour des exemples représentatifs, voir : (a) Wood, W. W.; Wilkin, J. A. *Synth. Commun.* **1992**, 22, 1683. (b) Haworth, R. D.; Lapworth, A. J. *Chem. Soc.* **1921**, 119, 768. (c) Pechmann, H. V.; Nold, A. *Chem. Ber.* **1898**, 31, 557.
- ²¹³ (a) Gabriel, C. J.; Parquette, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13708. (b) Davey, M. H.; Lee, V. Y.; Miller, R. D.; Marks, T. J. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4976.
- ²¹⁴ (a) Smith, D. G. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, 9, 3137. (b) Taylor, E. C.; Yoneda, F. *Chem. Commun. (London)* **1967**, 199.
- ²¹⁵ Maassen, J. A.; de Boer, T. J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1971**, 90, 373.
- ²¹⁶ Fetizon, M.; Golfier, M. C. R. *Acad. Sci. Ser. C* **1968**, 267, 900.
- ²¹⁷ US Patent 6835833 B2
- ²¹⁸ Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D.; Guo, W.; Galoppini, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1002.
- ²¹⁹ Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Can. J. Chem.* **2004**, 82, 386.
- ²²⁰ Rathore, R.; Burns, C. L.; Guzei, I. A. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1524.
- ²²¹ Thaimattam, R.; Xue, F.; Sarma, J. A. R. P.; Mak, T. C. W.; Desiraju, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4432.
- ²²² Pour des références récentes, voir : (a) Rios, R.; Ibrahim, I.; Vesely, J.; Zhao, G.-L.; Córdova, A. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 5701. (b) Evans, D. A.; Song, H.-J.; Fandrick, K. R. *Org. Lett.* **2006**, 8, 3351. (c) Chatterjee, A.; Bhattacharya, P. K. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 345. (d) Sridharan, V.; Karthikeyan, K.; Muthusubramanian, S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 4221. (e) Ding, X.; Taniguchi, K.; Hamamoto, Y.; Sada, K.; Fujinami, S.; Ukaji, Y.; Inomata, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 1069. (f) Srivastava, R. S.; Khan, M. A.; Nicholas, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7278. (g) Young, I. S.; Williams, J. L.; Kerr, M. A. *Org. Lett.* **2005**, 7, 953. (h) Murugan, E.; Siva, A. *Synthesis* **2005**, 2022.
- ²²³ Rondesvedt, C. S.; Johnson, T. A. *Synthesis* **1977**, 851.
- ²²⁴ (a) Bamberger, E. *Chem. Ber.* **1894**, 27, 1347. (b) Bamberger, E. *Chem. Ber.* **1894**, 27, 1548. (c) Fishbein, J. C.; McClelland, R. A. *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 1321.
- ²²⁵ (a) Bamberger, E. Brady, F. *Chem. Ber.* **1900**, 33, 271 (b) Mulvey, D.; Waters, W. A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1977**, 1868.
- ²²⁶ (a) Belley, M.; Sauer, E.; Beaudoin, D.; Duspara, P.; Trimble, L. A.; Dubé, P. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 159. (b) Fountain, K. R.; Hutchinson, L. K.; Mulhearn, D. C.; Xu, Y. B. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7883.
- ²²⁷ (a) Oxley, P. W.; Adger, B. M.; Sasse, M. J.; Forth, M. A. *Org. Synth.* **1989**, 67, 187. (b) Kamm, O. *Org. Synth.* **1925**, 4, 57.
- ²²⁸ Pour des exemples représentatifs, voir : (a) Porzelle, A.; Woodrow, M. D.; Tomkinson, N. C. O. *Synlett* **2009**, 798. (b) Liu, S.; Wang, Y.; Jiang, J.; Jin, Z. *Green Chem.* **2009**, 11, 1397. (c) Shi, Q. X.; Lu, R. W.; Jin, K.; Zhang, Z. X.; Zhao, D. F. *Chem. Lett.* **2006**, 35, 226. (d) Ung, S.; Falguières, A.; Guy, A.; Ferroud, C. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 5913.
- ²²⁹ Pour des exemples représentatifs, voir : (a) Shil, A. K.; Das, P. *Green Chem.* **2013**, 15, 3421. (b) Oxley, P. W.; Adger, B. M.; Sasse, M. J.; Forth, M. A. *Org. Synth.* **1989**, 67, 187. (c) Ayyangar, N. R.; Brahme, K. C.; Kalkote, U. R.; Srinivasan, K. V. *Synthesis* **1984**, 938. (d) Entwistle, I. D.; Gilkerson, T.; Johnstone, R. A. W.; Telford, R. P. *Tetrahedron* **1978**, 34, 213.
- ²³⁰ Smith, P. A. S. dans *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*; Benjamin: New York, 1966; Vol. 2, p.15.
- ²³¹ Porzelle, A.; Woodrow, M. D.; Tomkinson, N. C. O. *Org. Lett.* **2009**, 11, 233.

- ²³² (a) Jones, K. L.; Porzelle, A.; Hall, A.; Woodrow, M. D.; Tomkinson, N. C. O. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 797. (b) Peng, J.; Lin, W.; Yuan, S.; Chen, Y. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3145. Peng, J.; Jiang, D.; Lin, W.; Chen, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1391. Dongol, K. G.; Tay, B. Y. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 927.
- ²³³ (a) Crawford, S. M.; Lavery, C. B.; Stradiotto, M. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16760. (b) Withbroe, G. J.; Singer, R. A.; Sieser, J. E. *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 480. (c) Singer, R. A.; Doré, M.; Sieser, J. E.; Berliner, M. A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3727.
- ²³⁴ Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons: New York, 1991.
- ²³⁵ Carpino, B. A.; Tsao, J.-H.; Ringsdorf, H.; Fell, E.; Hettrich, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 358.
- ²³⁶ Reddy, K. L.; Dress, K. R.; Sharpless, K. B. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3667.
- ²³⁷ Beaudoin, D.; Wuest, J. D. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2221.
- ²³⁸ Ukai, T.; Kawazura, H.; Ishii, Y.; Bonnett, J.; Ibers, J. A., *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 253.
- ²³⁹ Par exemple, voir: Fountain, K. R.; Hutchinson, L. K.; Mulhearn, D. C.; Xu, Y. B. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7883.
- ²⁴⁰ Fournier, J. H.; Wang, X.; Wuest, J. D. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 376.
- ²⁴¹ Lambert, J. B.; Liu, Z.; Liu, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 1464.
- ²⁴² Yang, Y.; Beel, B.; Blümel, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3771.
- ²⁴³ Cannon, A. S.; Jian, T.; Wang, J.; Warner, J. C. *Org. Prep. Proced. Int.* **2004**, *36*, 353.
- ²⁴⁴ Li, Q.; Rukavishnikov, A. V.; Petukhov, P. A.; Zaikova, T. O.; Keana, J. F. W. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3631.
- ²⁴⁵ Liu, X.-M.; He, C.; Hao, X.-T.; Tan, L.-W.; Li, Y.; Ong, K. S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5965.
- ²⁴⁶ Zhao, Y.; Li, J.; Li, C.; Yin, K.; Yea, D.; Jia, X. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1370.
- ²⁴⁷ Vyas, V. S.; Banerjee, M.; Rathore, R. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6159.
- ²⁴⁸ Rathore, R.; Burns, C. L. *Org. Synth.* **2005**, *82*, 30. (b) Fieser, L. F. *Org. Synth.* **1966**, *46*, 44.
- ²⁴⁹ (a) Hu, X.; Kumar, S.; Polk, M. B.; Gelbaum, L. *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 2049. (b) Moorthy, J. N.; Venkatakrishnan, P.; Natarajan, P.; Lin, Z. H.; Chow, T. J. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2599. (c) Moorthy, J. N.; Venkatakrishnan, P.; Natarajan, P.; Huang, D.-F.; Chow, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17320.
- ²⁵⁰ (a) Poriol, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Wantz, G.; Hirsch, L. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10055. (b) Pham, V. C.; Huh, G.; Kim, J.; Choo, D. J.; Lee, J. Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 1781.
- ²⁵¹ Hiller, A.; Patt, J. T.; Steinbach, J. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3737.
- ²⁵² (a) Fuchs, B.; Pasternak, M.; Pazhenchevsky, B. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3443. (b) Misumi, S.; Kuwana, M.; Nakagawa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 135. (c) Barber, H. J.; Slack, R. *J. Chem. Soc.* **1944**, 612.
- ²⁵³ Pour des articles de revues sur le phénomène d'interpénétration, voir : (a) Batten, S. R. *CrystEngComm* **2001**, *18*, 1. (b) Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460.

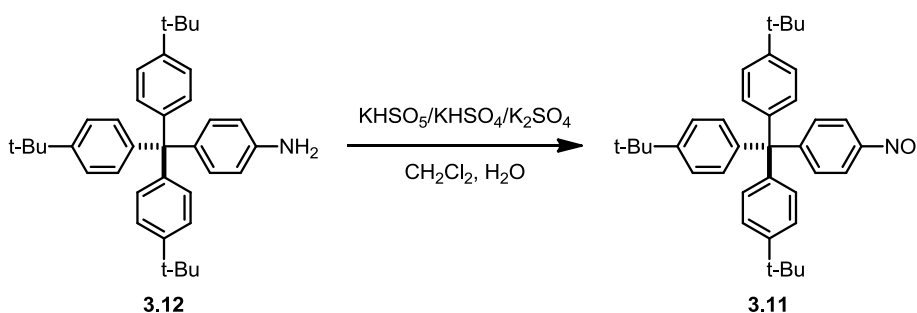
-
- ²⁵⁴ (a) Desiraju, G. *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 441. (b) Gu, Y.; Kar, T.; Scheiner, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9411. (c) Raymo, F. M.; Bartberger, M. D.; Houk, K. N.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9264. (d) Scheiner, S.; Grabowski, S. J.; Kar, T. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10607.
- ²⁵⁵ (a) Sholl, D. S.; Fichthorn, K. A. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 3569. (b) Meersmann, T.; Logan, J. W.; Simonutti, R.; Caldarelli, S.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Kaiser, L. G.; Pines, A. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 11665.
- ²⁵⁶ Schiemenz, G. *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 235.
- ²⁵⁷ Rowland, R. S.; Taylor, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7384.
- ²⁵⁸ Fry, A. J. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 5476.
- ²⁵⁹ Pour des articles de revues sur les cages moléculaires, voir : (a) Zhang, G.; Mastalerz, M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 1934. (b) Holst, J. R.; Trewin, A.; Cooper, A. I. *Nature Chem.* **2010**, 2, 915. (c) Mastalerz, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5042.
- ²⁶⁰ Pour des articles de revues sur les carbènes *N*-hétérocycliques, voir : (a) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, 510, 485. (b) Nelson, D. J.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6723. (c) Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2162.
- ²⁶¹ Poater, A.; Ragone, F.; Giudice, S.; Costabile, C.; Dorta, R.; Nolan, S. P.; Cavallo, P. *Organometallics* **2008**, 27, 2679.
- ²⁶² Voir : Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4036 et les références citées.
- ²⁶³ (a) Kissel, P.; Murray, D. J.; Wulftange, W. J.; Catalano, W. J.; King, B. T. *Nature Chem.* **2014**, 6, 774. (b) Kory, M. J.; Wörle, M.; Weber, T.; Payamyar, P.; van de Poll, S. W.; Dshemuchadse, J.; Trapp, N.; Schlüter, A. D. *Nature Chem.* **2014**, 6, 779.
- ²⁶⁴ Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923.
- ²⁶⁵ Coulson, D. R.; Satek, L. C.; Grim, S. O. *Inorg. Synth.* **1972**, 13, 121.
- ²⁶⁶ Withbroe, G. J.; Singer, R. A.; Sieser, J. E. *Org. Process Res. Dev.* **2008**, 12, 480.
- ²⁶⁷ Balogh, V.; Fétizon, M.; Golfier, M. *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1339.
- ²⁶⁸ Schulz, T.; Meindl, K.; Leusser, D.; Stern, D.; Graf, J.; Michaelsen, C.; Ruf, M.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, 42, 885.
- ²⁶⁹ Bruker AXS, APEX2, SAINT, SADABS, and SHELXTL. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- ²⁷⁰ Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
- ²⁷¹ van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 194.
- ²⁷² Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, 39, 453.

Annexe 1

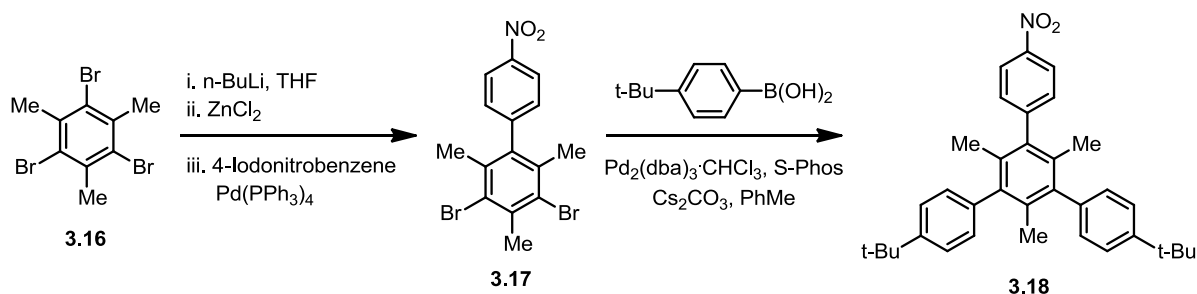
Experimental Section

1.1 Synthesis and characterization of new compounds

1.1.1 Chapter 3

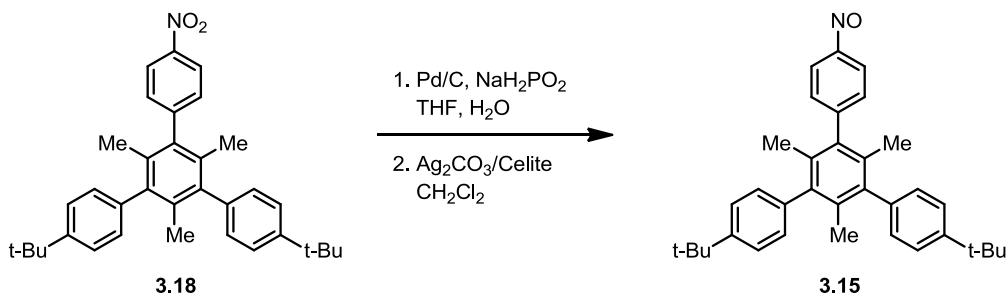


4,4',4''-((4-Nitrosophenyl)methanetriyl)tris(*tert*-butylbenzene) (3.11). A biphasic solution of amine **3.12**¹ (2.52 g, 5.00 mmol) and Oxone[®] (7.24 g, 10.0 mmol KHSO_5) in CH_2Cl_2 (25 mL) and water (25 mL) was stirred at room temperature for 48 h during which time the organic phase gradually became green. The phases were then separated and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (2×25 mL). The extracts were combined, washed with water (50 mL), dried over sodium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (95:05 hexanes:EtOAc) of the residue afforded 780 mg (31%) of recovered amine **3.12** and 1.22 g (47%) of nitroso compound **3.11** in dimeric form as a pale yellow powder. mp > 200 °C (dec.); R_f = 0.8 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.77 (d, 2H, 3J = 8.7 Hz), 7.49 (d, 2H, 3J = 8.7 Hz), 7.26 (d, 6H, 3J = 8.6 Hz), 7.10 (d, 6H, 3J = 8.6 Hz), 1.31 (s, 27H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 164.8, 156.4, 149.4, 143.2, 132.3, 131.0, 124.9, 120.4, 64.7, 34.8, 31.8; FTIR (ATR) 2960, 2903, 2867, 1506, 1458, 1398, 1363, 1262, 1192, 1110, 1018, 823, 813 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{NO}$: C, 85.83%; H, 8.37%; N, 2.71%. Found: C, 85.26%; H, 8.33%; N, 2.65%.



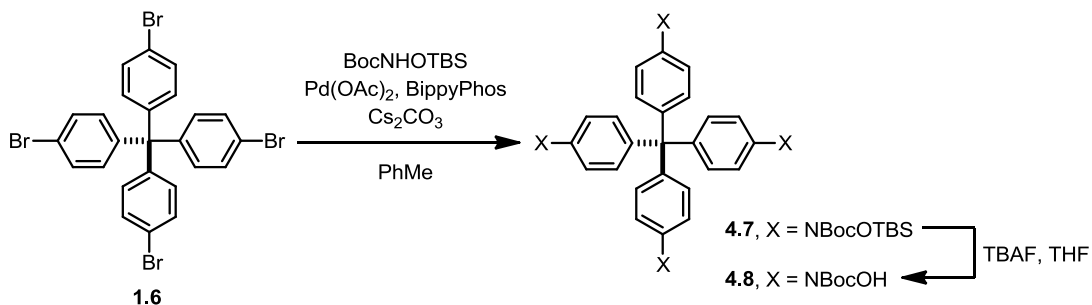
3,5-Dibromo-2,4,6-trimethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl (3.17). A suspension of 1,3,5-tribromo-2,4,6-trimethylbenzene² (**3.16**, 5.35 g, 15.0 mmol) in THF (75 mL) was cooled to -78 °C and treated dropwise with a solution of *n*-butyllithium (6.0 mL, 2.50 M in hexane, 15 mmol). After the mixture was stirred for 30 min to produce an orange solution, and anhydrous zinc chloride (2.25 g, 16.5 mmol) was added. The mixture was allowed to warm to 0 °C and was further stirred for 30 min before 1-iodo-4-nitrobenzene (3.74 g, 15.0 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (347 mg, 0.300 mmol) were added. After further stirring at 50 °C for 90 min, the reaction was cooled to room temperature, and silica (40 cm³) was added. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (75:25 hexanes:CH₂Cl₂) of the residue afforded 4.73 g (79%) of compound **3.17** as a colorless powder. mp 208-209 °C; *R*_f = 0.6 (90:10 hexanes:EtOAc); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.32 (d, 2H, ³*J* = 8.8 Hz), 7.28 (d, 2H, ³*J* = 8.8 Hz), 2.74 (s, 3H), 2.06 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 148.8, 147.6, 139.6, 138.4, 135.1, 130.6, 126.5, 124.5, 26.5, 23.1; FTIR (ATR) 3103, 3074, 3055, 2992, 2955, 1596, 1510, 1443, 1343, 1308, 1284, 1104, 953, 859, 705, 649 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for C₁₅H₁₃Br₂NO₂: C, 45.14%; H, 3.28%; N, 3.51%. Found: C, 45.24%; H, 3.27%; N, 3.45%.

4,4''-Di-*tert*-butyl-2',4',6'-trimethyl-5'-(4-nitrophenyl)-1,1':3,1''-terphenyl (3.18). A stirred suspension of compound **3.17** (1.40 g, 3.50 mmol), 4-*tert*-butylphenylboronic acid (1.87 g, 10.5 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (72.5 mg, 70.0 μmol), S-Phos (115 mg, 280 μmol), and Cs₂CO₃ (6.84 g, 21.0 mmol) in toluene (28 mL) was sparged with dry N₂ for 20 min. The purple mixture was then stirred for 16 h at 80 °C. The resulting light brown suspension was cooled to room temperature, diluted with ethyl acetate (40 mL), and mixed with silica (20 cm³). Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography of the residue (90:10 hexanes:EtOAc) afforded 1.59 g (90%) of nitro compound **3.18** as a colorless powder. mp 260-261 °C; *R*_f = 0.6 (90:10 hexanes:EtOAc); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.31 (d, 2H, ³*J* = 8.8 Hz), 7.43-7.40 (m, 6H), 7.12 (d, 4H, ³*J* = 8.5 Hz), 1.74 (s, 3H), 1.69 (s, 6H), 1.37 (s, 18H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 150.2, 149.8, 147.2, 140.6, 138.8, 137.9, 135.4, 133.0, 131.0, 129.2, 125.8, 124.3, 35.0, 31.9, 20.1, 19.9; FTIR (ATR) 2962, 2902, 2867, 1596, 1521, 1346, 1268, 1110, 1016, 960, 854, 836, 706 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for C₃₅H₃₉NO₂: C, 83.13%; H, 7.77%; N, 2.77%. Found: C, 82.91%; H, 7.82%; N, 2.76%.



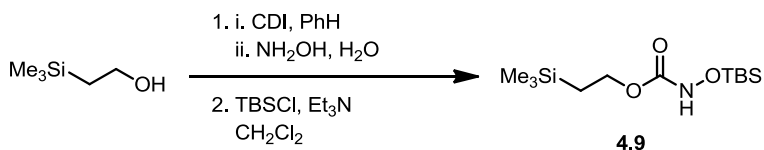
4,4''-Di-*tert*-butyl-2',4',6'-trimethyl-5'-(4-nitrosophenyl)-1,1':3',1''-terphenyl (3.15). To a stirred solution of nitro compound **3.18** (506 mg, 1.00 mmol) in THF (5 mL) was added a solution of $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (318 mg, 3.00 mmol) in water (4 mL). The mixture was cooled to 0 °C and 10% Pd/C (15 mg) was added. After being stirred for 2 h, the mixture was filtered through Celite and the solid residue was washed with dichloromethane (50 mL). The phases of the filtered solution were separated, the aqueous phase was extracted with dichloromethane (2×20 mL); the extracts were combined, washed with water (50 mL), dried over sodium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure and the solid residue was dissolved in dichloromethane (10 mL) and ethanol (1 mL). To this stirred solution was added Celite-supported silver carbonate (1.20 g, 1.67 mmol/g, 2.00 mmol). The suspension quickly turned black. The mixture was stirred for 5 min at room temperature and then filtered through Celite. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography of the residue (90:10 hexanes:EtOAc) afforded 349 mg (71%) of nitroso compound **3.15** as a green powder. mp > 200 °C (dec.); R_f = 0.8 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.99 (d, 2H, 3J = 8.4 Hz), 7.50 (d, 2H, 3J = 8.4 Hz), 7.43 (d, 4H, 3J = 8.5 Hz), 7.13 (d, 2H, 3J = 8.5 Hz), 1.76 (s, 3H), 1.71 (s, 6H), 1.36 (s, 18 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 165.4, 151.2, 149.8, 140.6, 138.9, 138.4, 135.3, 132.9, 131.0, 129.2, 125.8, 121.8, 35.0, 31.9, 20.1, 19.9; FTIR (ATR) 2962, 2866, 1598, 1509, 1456, 1393, 1362, 1268, 1178, 1112, 1016, 961, 836, 757 cm^{-1} .

1.1.2 Chapter 4



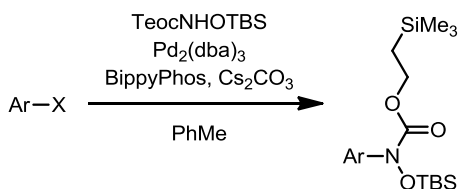
Doubly-protected tetrakis(*N*-arylhydroxylamine) 4.7. A stirred suspension of tetrakis(4-bromophenyl)methane³ (**1.6**, 954 mg, 1.50 mmol), BocNHOTBS⁴ (1.63g, 6.60 mmol), Pd(OAc)₂ (33.7 mg, 0.150 mmol), BippyPhos (152 mg, 0.300 mmol) and Cs₂CO₃ (3.91 g, 12.0 mmol) in toluene (15 mL) was sparged with dry N₂ for 20 min. The mixture was then stirred for 16 h at 80 °C. The resulting suspension was cooled to room temperature, diluted with ethyl acetate (50 mL), and mixed with silica (20 cm³). Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography of the residue (95:05 hexanes:EtOAc) afforded 1.02 g (52%) of compound **4.7** as a colorless solid. mp > 175 °C (dec.); R_f = 0.4 (90:10 hexanes:EtOAc); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.27 (d, 8H, ³J = 8.8 Hz), 7.06 (d, 2H, ³J = 8.8 Hz), 1.51 (s, 36H), 0.90 (s, 36H), 0.02 (s, 24H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 155.5, 143.8, 141.7, 131.3, 121.7, 85.5, 63.8, 28.7, 26.1, 18.3, -4.9; FTIR (ATR) 2960, 2932, 2895, 2860, 1714, 1499, 1463, 1367, 1322, 1298, 1282, 1247, 1159, 1095, 998, 864, 832, 812, 785, 679, 642 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for C₆₉H₁₁₂N₄O₁₂Si₄: C, 63.65%; H, 8.67%; N, 4.30%, found: C, 63.62%; H, 8.69%; N, 4.20%.

Boc-protected tetrakis(*N*-arylhydroxylamine) 4.8. To a solution of compound **4.7** (521 mg, 0.400 mmol) in tetrahydrofuran (14.0 mL) was added tetrabutylammonium fluoride (1.8 mL, 1.0 M in THF, 1.8 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 30 min. The resulting orange solution was then treated with saturated aqueous ammonium chloride (7 mL) and diluted with ether (14 mL). The phases were separated, the aqueous phase was extracted with THF/ether (1:1, 20 mL), and the extracts were combined, washed with brine (30 mL), dried over sodium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (60:40 hexanes:EtOAc) of the residue afforded 308 mg (91%) of compound **4.8** as a pale orange solid. mp > 150 °C (dec.); R_f = 0.5 (40:60 hexanes:EtOAc); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.12 (s, 4H), 7.38 (d, 8H, ³J = 9.0 Hz), 7.08 (d, 8H, ³J = 9.0 Hz), 1.46 (s, 36H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 154.0, 142.8, 141.2, 130.9, 120.3, 81.8, 63.5, 28.8; FTIR (ATR) 3406, 3227, 2979, 2934, 1707, 1660, 1504, 1389, 1369, 1341, 1251, 1167, 1121, 1003, 827 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for C₄₅H₅₆N₄O₁₂: C, 63.97%; H, 6.68%; N, 6.63%, found: C, 63.89%; H, 6.66%; N, 6.61%.

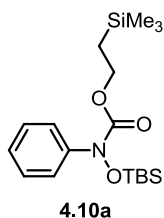


2-(Trimethylsilyl)ethyl-*N*-hydroxycarbamate (TeocNHOH). To a suspension of 1,1'-carbonyldiimidazole (22.3 g, 138 mmol) in benzene (125 mL) was added 2-(trimethylsilyl)ethanol (17.9 mL, 125 mmol) in one portion. The solids mostly dissolved, and the mixture was stirred for 5 h at room temperature, yielding a colorless precipitate. Aqueous hydroxylamine (5.0 M, 45 mL, 220 mmol) was added and stirring was continued for 12 h. The phases were separated, and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2×75 mL). The organic extracts were combined, dried over sodium sulfate, and filtered. Removal of volatiles under reduced pressure left a residue that was purified by flash chromatography (60:40 hexanes:EtOAc) to give 17.9 g (81%) of TeocNHOH as a colorless solid. mp 45-46 °C; R_f = 0.5 (50:50 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.21 (br, 1H), 6.94 (br, 1H), 4.30-4.20 (m, 2H), 1.06-0.96 (m, 2H), 0.04 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 159.8, 65.0, 17.8, -1.4; FTIR (ATR) 3270, 2952, 2898, 1678, 1514, 1469, 1278, 1248, 1126, 1062, 936, 857, 831 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{Si} + \text{Na})^+$ m/z 200.07134, found 200.07121. Elemental analysis calcd for $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{Si}$: C, 40.65%; H, 8.53%; N, 7.90%, found: C, 40.93%; H, 8.65%; N, 7.99%.

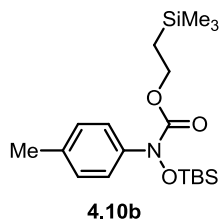
2-(Trimethylsilyl)ethyl-*N*-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)carbamate (TeocNHOTBS, 4.9). To a solution of TeocNHOH (17.7 g, 100 mmol) and triethylamine (16.0 mL, 115 mmol) in dichloromethane (150 mL) at 0 °C, a solution of *tert*-butylchlorodimethylsilane (15.8 g, 105 mmol) in dichloromethane (100 mL) was added dropwise. The mixture was allowed to warm to room temperature and was stirred for 18 h. Water (100 mL) was added, and the phases were separated. The organic phase was washed with water (2×50 mL), dried over sodium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (90:10 hexanes:EtOAc) of the residue afforded 27.3 g (94%) of TeocNHOTBS (**4.9**) as a colorless solid. mp 38-39 °C; R_f = 0.5 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.78 (br, 1H), 4.23 (m, 2H), 1.02 (m, 2H), 0.95 (s, 9H), 0.17 (s, 6H), 0.04 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 159.2, 64.6, 26.0, 18.2, 17.8, -1.4, -5.6; FTIR (ATR) 3273, 2954, 2930, 2898, 2858, 1727, 1697, 1337, 1249, 1100, 831 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $(\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{Si}_2 + \text{Na})^+$ m/z 314.15782, found 314.15797. Elemental analysis calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{Si}_2$: C, 49.44%; H, 10.03%; N, 4.80%, found: C, 49.52%; H, 9.98%; N, 4.73%.



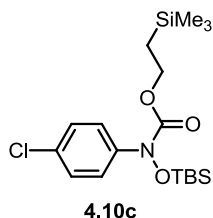
General procedure: Synthesis of protected *N*-arylhydroxylamines. A stirred suspension of ArX (2.00 mmol), TeocNHOTBS (641 mg, 2.20 mmol), Pd₂(dba)₃ (22.3 mg, 0.0250 mmol), BippyPhos (50.6 mg, 0.100 mmol) and Cs₂CO₃ (1.30 g, 4.00 mmol) in toluene (8 mL) was sparged with dry N₂ for 20 min. The purple mixture was then stirred for 16 h at 80 °C. The resulting light brown suspension was purified directly by column chromatography (EtOAc/hexanes) to afford the desired compounds.



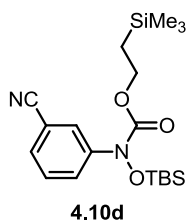
Protected *N*-arylhydroxylamine 4.10a. Prepared from bromobenzene (314 mg). Yield: 705 mg (96%). Yellow oil; *R*_f = 0.4 (95:05 hexanes:EtOAc); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.48-7.42 (m, 2H), 7.38-7.31 (m, 2H), 7.22-7.15 (m, 1H), 4.28 (m, 2H), 1.08 (m, 2H), 0.97 (s, 9H), 0.10 (s, 6H), 0.04 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 157.0, 143.7, 128.6, 126.0, 123.0, 65.5, 26.2, 18.4, 18.1, -1.1, -4.8; FTIR (ATR) 2956, 2931, 2900, 2860, 1738, 1717, 1473, 1253, 1097, 837 cm⁻¹; HRMS (ESI) Calcd for (C₁₈H₃₃NNaO₃Si₂ + Na)⁺ *m/z* 390.18912, found: 390.18764.



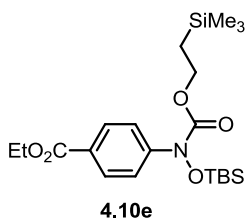
Protected *N*-arylhydroxylamine 4.10b. Prepared from 4-bromotoluene (342 mg). Yield: 725 mg (95%). Yellow oil; *R*_f = 0.4 (95:05 hexanes:EtOAc); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.14 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.26 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.07 (m, 2H), 0.96 (s, 9H), 0.10 (s, 6H), 0.04 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 157.2, 141.2, 135.8, 129.2, 123.2, 65.4, 26.2, 21.4, 18.4, 18.1, -1.1, -4.8; FTIR (ATR) 2953, 2929, 2897, 2859, 1736, 1715, 1508, 1249, 1091, 832 cm⁻¹; HRMS (ESI) Calcd for (C₁₉H₃₅NNaO₃Si₂ + Na)⁺ *m/z* 404.20477, found: 404.20438.



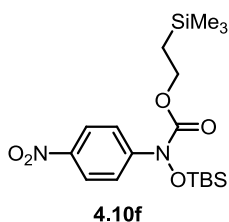
Protected *N*-arylhydroxylamine 4.10c. Prepared from 4-chlorobromobenzene (383 mg). Yield: 675 mg (84%). Yellow oil; *R*_f = 0.4 (95:05 hexanes:EtOAc); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.40 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.31 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 4.28 (m, 2H), 1.08 (m, 2H), 0.97 (s, 9H), 0.10 (s, 6H), 0.05 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 158.8, 142.4, 131.2, 128.7, 124.0, 65.8, 26.1, 18.4, 18.1, -1.2, -4.8; FTIR (ATR) 2954, 2931, 2897, 2859, 1741, 1717, 1488, 1251, 1092, 835, 787 cm⁻¹; HRMS (ESI) Calcd for (C₁₈H₃₂ClNNaO₃Si₂ + Na)⁺ *m/z* 424.15015, found: 424.14967.



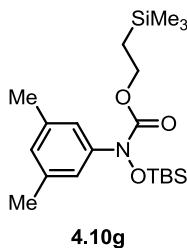
Protected N-arylhydroxylamine 4.10d. Prepared from 3-bromobenzonitrile (364 mg). Yield: 707 mg (90%). Yellow oil; $R_f = 0.3$ (95:05 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.81-7.78 (m, 1H), 7.77-7.71 (m, 1H), 7.47-7.45 (m, 1H), 7.44 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 4.31 (m, 2H), 1.10 (m, 2H), 0.99 (s, 9H), 0.10 (s, 6H), 0.06 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.5, 144.6, 129.5, 129.0, 126.3, 125.4, 118.9, 112.8, 66.2, 26.1, 18.4, 18.1, -1.2, -4.8; FTIR (ATR) 2955, 2931, 2899, 2859, 2232, 1719, 1600, 1580, 1304, 1252, 1109, 835 cm^{-1} ; HRMS (ESI) Calcd for $(\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{NaO}_3\text{Si}_2 + \text{Na})^+$: m/z 415.18437, found: 415.18338.



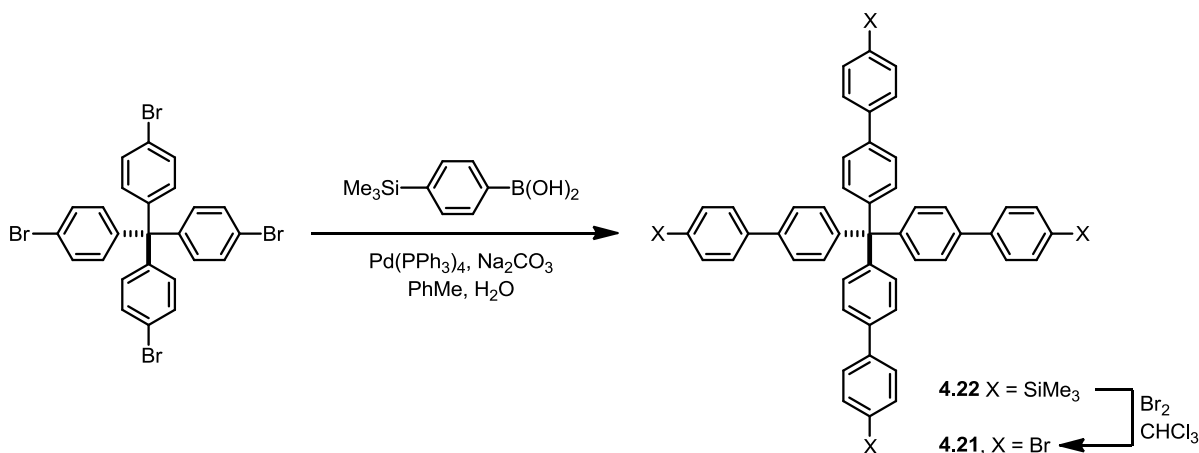
Protected N-arylhydroxylamine 4.10e. Prepared from ethyl 4-bromobenzoate (458 mg). Yield: 844 mg (96%). Yellow oil; $R_f = 0.3$ (95:05 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.03 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 4.38 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.30 (m, 2H), 1.41 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.10 (m, 2H), 0.99 (s, 9H), 0.09 (s, 6H), 0.06 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 166.6, 156.3, 147.5, 130.2, 127.2, 121.4, 65.9, 61.3, 26.1, 18.4, 18.1, 14.8, -1.2, -4.8; FTIR (ATR) 2955, 2898, 2859, 1717, 1606, 1270, 1251, 1173, 1106, 834 cm^{-1} ; HRMS (ESI) Calcd for $(\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{NNaO}_5\text{Si}_2 + \text{Na})^+$: m/z 462.21025, found: 462.21077.



Protected N-arylhydroxylamine 4.10f. Prepared from 4-iodonitrobenzene (498 mg). Yield: 652 mg (79%). Pale yellow solid; mp = 75-76 $^{\circ}\text{C}$; $R_f = 0.2$ (95:05 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.23 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 4.34 (m, 2H), 1.12 (m, 2H), 1.02 (s, 9H), 0.11 (s, 6H), 0.08 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 155.8, 149.0, 144.5, 124.4, 121.2, 66.5, 26.1, 18.4, 18.1, -1.2, -4.7; FTIR (ATR) 2954, 2898, 2860, 1721, 1593, 1519, 1305, 1279, 1249, 1173, 1111, 1094, 830 cm^{-1} ; HRMS (ESI) Calcd for $(\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{Si}_2 + \text{Na})^+$: m/z 435.17420, found: 435.17399.

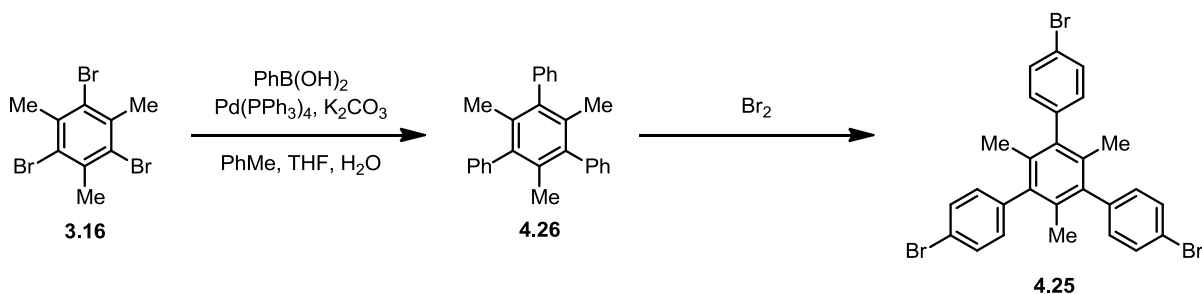


Protected N-arylhydroxylamine 4.10g. Prepared from 1-iodo-3,5-dimethylbenzene (464 mg). Yield: 578 mg (73%). Yellow oil; $R_f = 0.4$ (95:05 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.07 (s, 2H), 6.82 (s, 1H), 4.27 (m, 2H), 2.32 (s, 6H), 1.08 (m, 2H), 0.97 (s, 9H), 0.10 (s, 6H), 0.05 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 157.2, 143.5, 138.1, 127.8, 120.9, 65.3, 26.2, 21.8, 18.4, 18.1, -1.1, -4.7; FTIR (ATR) 2954, 2929, 2859, 1715, 1597, 1288, 1250, 1097, 834 cm^{-1} ; HRMS (ESI) Calcd for $(\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NNaO}_3\text{Si}_2 + \text{Na})^+$: m/z 418.22009, found: 418.22042.



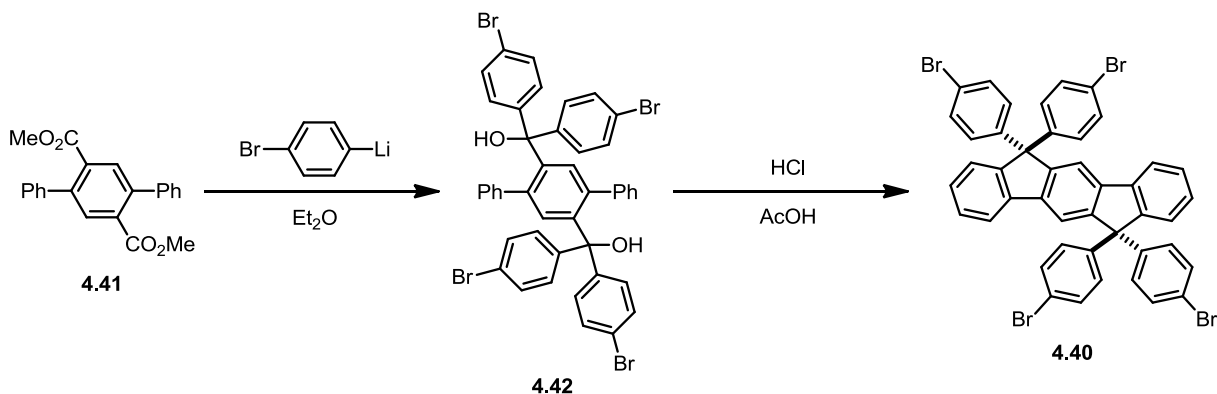
Tetrakis[4-[4-(trimethylsilyl)phenyl]phenyl]methane (4.22). A stirred suspension of tetrakis(4-bromophenyl)methane³ (**1.6**, 3.18 g, 5.00 mmol), [4-(trimethylsilyl)phenyl]boronic acid (4.66 g, 24.0 mmol), sodium carbonate (3.18 g, 30.0 mmol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (462 mg, 0.400 mmol), toluene (100 mL) and degassed water (25 mL) was sparged with dry N₂ for 30 min. The mixture was then stirred for 16 h at 80 °C. The resulting solution was cooled to room temperature, the phases were separated and the aqueous phase was extracted with chloroform (2×100 mL). The extracts were combined, washed with water (100 mL) and brine (50 mL), dried over magnesium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and the solid residue was suspended in ethanol, filtered and washed with ether affording, after air-drying, 6.27 g (86%) of tetrasilane **4.22** as a colorless solid. mp > 300 °C; R_f = 0.2 (hexanes); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.63-7.57 (m, 16H), 7.55 (d, 8H, ³J = 8.6 Hz), 7.39 (d, 8H, ³J = 8.6 Hz), 0.30 (s, 36H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 146.3, 141.4, 139.6, 139.1, 134.2, 132.0, 126.7, 126.6, 64.6, -0.6; FTIR (ATR) 2954, 1599, 1491, 1247, 1114, 1003, 841, 806, 758, 515 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for C₆₁H₆₈Si₄: C, 80.20%; H, 7.50%. Found: C, 80.18%; H, 7.57%.

Tetrakis[4-(4-bromophenyl)phenyl]methane (4.21). A solution of bromine (515 μL, 10.0 mmol) in chloroform (5 mL) was added over 5 min to a solution of tetrasilane **4.22** (2.28 g, 2.50 mmol) in chloroform (45 mL) at 0 °C. The pale orange solution was stirred at 0 °C for 10 min, warmed to room temperature, and further stirred for 30 min. Methanol (40 mL) was slowly added, yielding a beige precipitate. The suspension was filtered and the solid was washed with methanol, affording, after air-drying, 2.12 g (90%) of tetrabromide **4.21** as a colorless solid. mp > 300 °C; R_f = 0.2 (hexanes); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 (d, 8H, ³J = 8.6 Hz), 7.50 (d, 8H, ³J = 8.6 Hz), 7.47 (d, 8H, ³J = 8.6 Hz), 7.38 (d, 8H, ³J = 8.6 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 146.3, 139.8, 138.0, 132.3, 131.9, 128.9, 126.6, 122.0, 64.6; FTIR (ATR) 2988, 2900, 1480, 1386, 1075, 1001, 802, 656, 501 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for C₄₉H₃₂Br₄: C, 62.58%; H, 3.43%. Found: C, 62.10%; H, 3.10%.



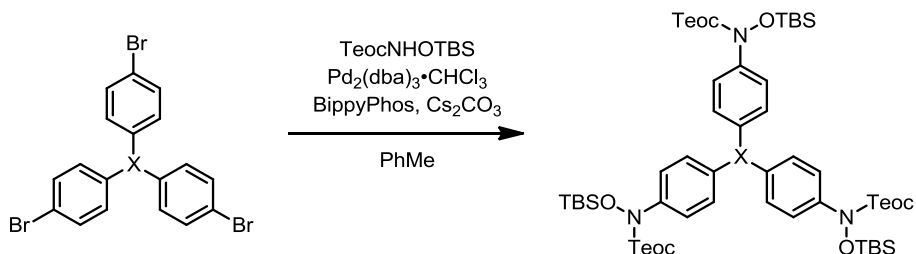
2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triphenylbenzene (4.26). In a pressure tube capped with a septum, a stirred suspension of 1,3,5-tribromo-2,4,6-trimethylbenzene² (**3.16**, 7.14 g, 20.0 mmol), benzeneboronic acid (9.75 g, 80.0 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (1.16 g, 1.00 mmol), and K_2CO_3 (11.1 g, 80.0 mmol) in toluene (80 mL), tetrahydrofuran (40 mL) and water (40 mL) was sparged with dry N_2 for 20 min. The pressure tube was then sealed, and the mixture was stirred for 48 h at 100 °C. The resulting yellow suspension was cooled to room temperature, and volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The solid residue was suspended in water, the suspension was filtered, and the precipitate was washed several times with water, ethanol and hexanes affording, after air-drying, 5.78 g (83%) of hydrocarbon **4.26** as a colorless powder. mp > 300 °C; R_f = 0.4 (hexanes); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.40-7.48 (m, 6H), 7.30-7.38 (m, 3H), 7.20-7.28 (m, 6H), 1.72 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 142.6, 140.2, 133.6, 129.8, 128.9, 126.9, 19.9; FTIR (ATR) 3060, 3021, 2916, 1599, 1489, 1439, 1377, 1070, 1018, 959, 783, 739, 700 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{24}$: C, 93.06%; H, 6.94%. Found: C, 92.60%; H, 6.79%.

2,4,6-Trimethyl-1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene (4.25). Bromine (8.0 mL, 155 mmol) was slowly added to neat powdered hydrocarbon **4.26** (6.10 g, 17.5 mmol) under stirring in the absence of light. After the mixture was stirred for 3 h at room temperature, ice-cold ethanol (60 mL) was added, and the slurry was further stirred for 20 min. The solids were filtered and washed in succession with saturated aqueous NaHSO_3 , water, ethanol and hexanes. The precipitate was recrystallized from dioxane, affording 6.26 g (61%) of tribromide **4.25** as colorless crystals. mp > 300 °C; R_f = 0.3 (hexanes); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.56 (d, 6H, 3J = 8.4 Hz), 7.07 (d, 6H, 3J = 8.4 Hz), 1.68 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 141.0, 139.2, 133.7, 132.2, 131.5, 121.2, 19.9; FTIR (ATR) 2992, 2951, 1488, 1388, 1099, 1070, 1010, 957, 826, 768, 515 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{Br}_3$: C, 55.42%; H, 3.62%. Found: C, 55.43%; H, 3.61%.

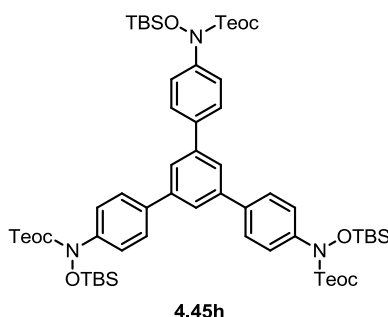


(1,1':4',1''-Terphenyl-2',5'-diyl)bis[bis(4-bromophenyl)methanol] (4.42). A solution of 1,4-dibromobenzene (23.6 g, 100 mmol) in Et_2O (300 mL) was cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and treated dropwise with a solution of *n*-butyllithium (40.0 mL, 2.50 M in hexane, 100 mmol). The solution was warmed to $0\text{ }^\circ\text{C}$, and stirred for 20 min before being transferred via a cannula to a solution of dimethyl 2,5-diphenylterephthalate (**4.41**)⁵ (6.93 g, 20.0 mmol) in Et_2O (300 mL) at $0\text{ }^\circ\text{C}$. After the mixture was stirred for 16 h at reflux, it was cooled to $0\text{ }^\circ\text{C}$ and treated with a saturated aqueous solution of ammonium chloride. Solvent was evaporated under reduced pressure, the resulting paste was filtered, and the solids were washed with water, methanol and diethyl ether to yield diol **4.42** as a colorless powder (10.4 g, 11.4 mmol, 57%). mp $> 300\text{ }^\circ\text{C}$; $R_f = 0.3$ (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.38 (d, 8H, $^3J = 8.6\text{ Hz}$), 7.24 (d, 2H, $^3J = 7.6\text{ Hz}$), 7.16 (t, 4H, $^3J = 7.6\text{ Hz}$), 7.00 (d, 8H, $^3J = 8.6\text{ Hz}$), 6.74 (d, 4H, $^3J = 7.6\text{ Hz}$), 6.60 (s, 2H), 2.95 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 145.7, 143.0, 140.7, 139.2, 133.9, 131.1, 129.6, 129.3, 128.4, 127.9, 121.7, 82.5; FTIR (ATR) 3514, 2988, 2900, 1584, 1476, 1394, 1321, 1190, 1073, 1053, 1024, 1007, 899, 828, 811, 766, 712, 702, 553 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $(\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{Br}_4\text{O}_2 + \text{Ag})^+$ m/z 1012.80248, found 1012.80188. Elemental analysis calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{Br}_4\text{O}_2$: C, 58.05; H, 3.32. Found: C, 58.05; H, 3.33.

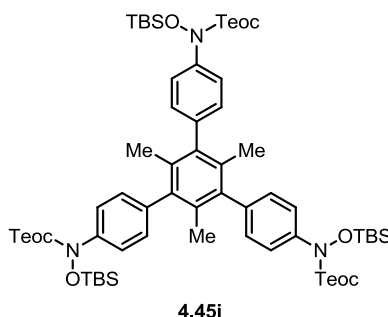
6,6,12,12-tetrakis(4-bromophenyl)-6,12-dihydroindeno[1,2-b]fluorene (4.40). A suspension of diol **4.42** (6.80 g, 7.50 mmol) in AcOH (150 mL) was heated to reflux. Once the solids dissolved, the solution was treated with concentrated aqueous HCl (1.0 mL). After the mixture was stirred for 2 h at reflux, the resulting suspension was cooled to room temperature, the precipitate was filtered, and the solid was washed with MeOH. The off-white powder thus obtained was crystallized from dioxane to yield colorless crystals of tetrabromide **4.40** (6.20 g, 7.10 mmol, 94 %). mp $> 300\text{ }^\circ\text{C}$; $R_f = 0.2$ (hexanes); ^1H NMR (400 MHz, THF-d_8) δ 7.92 (s, 2H), 7.77 (d, 2H, $^3J = 7.5\text{ Hz}$), 7.38 (d, 8H, $^3J = 8.6\text{ Hz}$), 7.36-7.23 (m, 6H), 7.17 (d, 8H, $^3J = 8.6\text{ Hz}$); ^{13}C NMR (100 MHz, THF-d_8) δ 151.4, 151.2, 145.7, 141.3, 140.7, 132.1, 130.8, 128.5, 128.4, 126.7, 121.5, 121.1, 118.6, 65.2; FTIR (ATR) 3054, 1583, 1481, 1442, 1158, 1072, 1007, 921, 874, 826, 757, 548, 524 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{Br}_4$: C, 60.45; H, 3.00. Found: C, 60.73; H, 3.08.



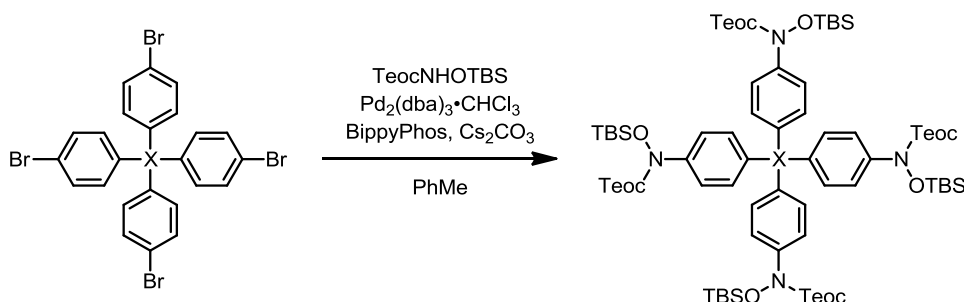
General procedure: Synthesis of protected tris(hydroxylamines). A stirred suspension of tris(aryl bromide) (2.5–3.0 mmol), TeocNHOTBS (3.30 eq), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (0.0375 eq), BippyPhos (0.150 eq), and Cs_2CO_3 (6.00 eq) in toluene (12 mL/mmol tris(aryl bromide)) was sparged with dry N_2 for 20 min. The purple mixture was then stirred for 16 h at 80 °C. The resulting suspension was cooled to room temperature, diluted with ethyl acetate (12 mL/mmol tris(aryl bromide)), and mixed with silica (16 cm^3 /mmol tris(aryl bromide)). Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography of the residue (95:05 hexanes:EtOAc) afforded the desired compounds.



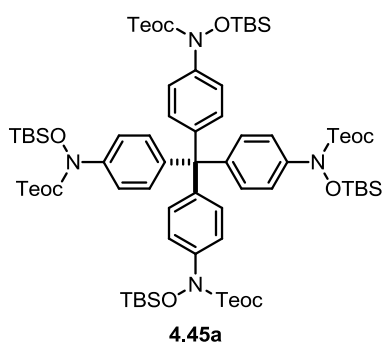
Protected tris(hydroxylamine) 4.45h. Prepared from 1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene⁶ (**4.23**, 1.36 g, 2.50 mmol). Yield: 2.14 g (73%). Colorless solid: mp 189–190 °C; R_f = 0.6 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.77 (s, 3H), 7.67 (d, 6H, 3J = 8.7 Hz), 7.54 (d, 6H, 3J = 8.7 Hz), 4.29 (m, 6H), 1.09 (m, 6H), 0.98 (s, 27H), 0.12 (s, 18H), 0.04 (s, 27H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.9, 143.2, 142.0, 138.5, 127.4, 125.1, 123.1, 65.6, 26.2, 18.5, 18.1, -1.1, -4.7; FTIR (ATR) 2955, 2896, 2858, 1713, 1510, 1385, 1319, 1297, 1250, 1091, 1060, 1008, 934, 833, 785, 754, 696 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{99}\text{N}_3\text{O}_9\text{Si}_6$: C, 61.33%; H, 8.49%; N, 3.58%. Found: C, 61.53%; H, 8.74%; N, 3.58%.



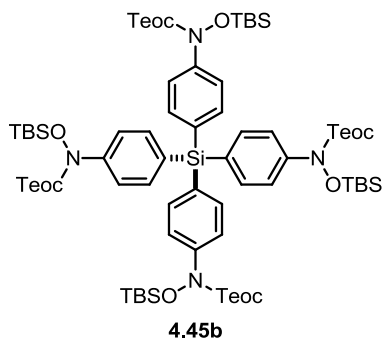
Protected tris(hydroxylamine) 4.45i. Prepared from tribromide **4.25** (1.76 g, 3.00 mmol). Yield: 2.80 g (77%). Colorless solid: mp 113–114 °C; R_f = 0.5 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.48 (d, 6H, 3J = 8.6 Hz), 7.17 (d, 6H, 3J = 8.6 Hz), 4.29 (m, 6H), 1.70 (s, 9H), 1.07 (m, 6H), 0.93 (s, 27H), 0.08 (s, 18H), 0.02 (s, 27H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.8, 142.0, 139.7, 139.6, 133.9, 129.6, 123.2, 65.4, 26.2, 19.8, 18.4, 18.1, -1.1, -4.8; FTIR (ATR) 2954, 2930, 2896, 2857, 1740, 1717, 1507, 1312, 1290, 1248, 1088, 1007, 836, 785 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{63}\text{H}_{105}\text{N}_3\text{O}_9\text{Si}_6$: C, 62.17%; H, 8.70%; N, 3.45%. Found: C, 62.30%; H, 8.82%; N, 3.46%.



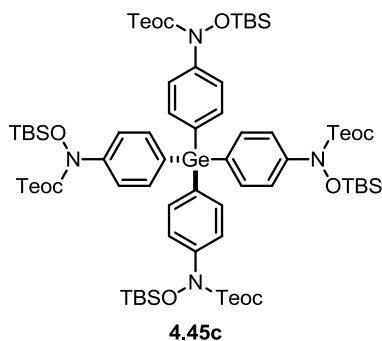
General procedure: Synthesis of protected tetrakis(hydroxylamines). A stirred suspension of tetra(aryl bromide) (2.0-5.0 mmol), TeocNHOTBS (4.40 eq), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (0.0500 eq), BippyPhos (0.200 eq), and Cs_2CO_3 (8.00 eq) in toluene (16 mL/mmol tetra(aryl bromide)) was sparged with dry N_2 for 20 min. The purple mixture was then stirred for 16 h at 80 °C. The resulting suspension was cooled to room temperature, diluted with ethyl acetate (16 mL/mmol tetra(aryl bromide)), and mixed with silica (16 cm^3 /mmol tetra(aryl bromide)). Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography of the residue (95:05 hexanes:EtOAc) afforded the desired compounds.



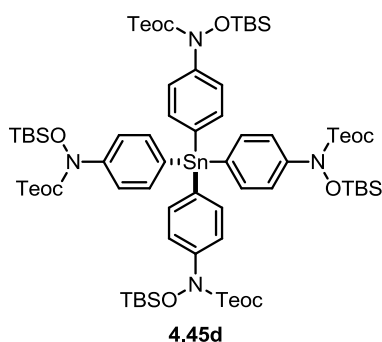
Protected trihydroxylamine 4.45a. Prepared from tetrakis(4-bromophenyl)methane³ (**1.16**, 3.18 g, 5.00 mmol). Yield: 4.58 g (62%). Colorless solid: mp 190-192 °C; R_f = 0.7 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.30 (d, 3J = 8.9 Hz, 8H), 7.08 (d, 3J = 8.9 Hz, 8H), 4.27 (m, 8H), 1.07 (m, 8H), 0.91 (s, 36H), 0.05 (s, 24H), 0.02 (s, 36H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.5, 143.7, 141.2, 131.1, 121.4, 65.2, 63.6, 25.9, 18.1, 17.8, -1.4, -5.1; FTIR (ATR) 2953, 2899, 2858, 1716, 1502, 1325, 1252, 1097, 836, 786 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{73}\text{H}_{128}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Si}_8$: C, 59.30%; H, 8.73%; N, 3.79%. Found: C, 59.50%; H, 8.65%; N, 3.71%.



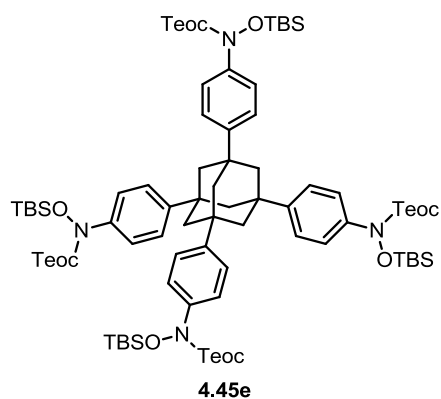
Protected trihydroxylamine 4.45b. Prepared from tetrakis(4-bromophenyl)silane⁷ (**4.13**, 3.26 g, 5.00 mmol). Yield: 4.56 g (61%). Colorless solid: mp 151-152 °C; R_f = 0.7 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.51-7.41 (m, 16H), 4.30 (m, 8H), 1.10 (m, 8H), 0.97 (s, 36H), 0.11 (s, 24H), 0.05 (s, 36H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.4, 144.6, 136.4, 130.8, 121.5, 65.3, 25.9, 18.2, 17.8, -1.4, -5.1; FTIR (ATR) 2953, 2897, 2859, 1709, 1592, 1496, 1285, 1249, 1114, 1005, 831, 784 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{72}\text{H}_{128}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Si}_9$: C, 57.86%; H, 8.63%; N, 3.75%. Found: C, 58.06%; H, 8.75%; N, 3.66%.



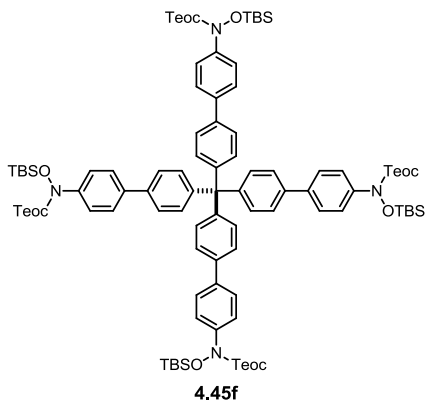
Protected tetrahydroxylamine 4.45c. Prepared from tetrakis(4-bromophenyl)germane⁸ (**4.14**, 2.09 g, 3.00 mmol). Yield: 2.72 g (59%). Colorless solid: mp 135-136 °C; R_f = 0.7 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.48-7.41 (m, 16H), 4.27 (m, 8H), 1.07 (m, 8H), 0.95 (s, 36H), 0.08 (s, 24H), 0.02 (s, 36H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.8, 144.5, 135.6, 133.0, 122.3, 65.6, 26.2, 18.4, 18.1, -1.1, -4.8; FTIR (ATR) 2953, 2930, 2896, 2859, 1707, 1590, 1495, 1320, 1286, 1249, 1179, 1094, 1006, 832, 784, 753, 683 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{72}\text{H}_{128}\text{GeN}_4\text{O}_{12}\text{Si}_8$: C, 56.19%; H, 8.38%; N, 3.64%. Found: C, 56.41%; H, 8.51%; N, 3.57%.



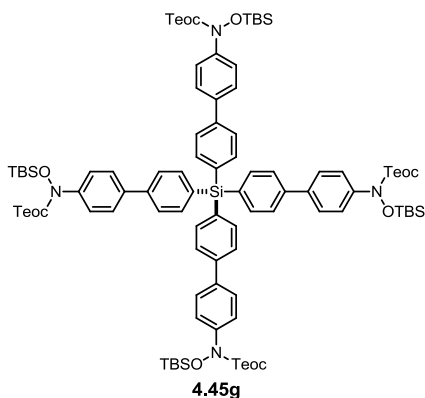
Protected tetrahydroxylamine 4.45d. Prepared from tetrakis(4-bromophenyl)stannane⁹ (**4.15**, 1.86 g, 2.50 mmol). Yield: 2.46 g (62%). Colorless solid: mp 124-125 °C; R_f = 0.7 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.60-7.44 (m, 16H), 4.27 (m, 8H), 1.07 (m, 8H), 0.96 (s, 36H), 0.09 (s, 24H), 0.02 (s, 36H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.8, 144.6, 137.4, 134.8, 122.7, 65.6, 26.2, 18.4, 18.1, -1.1, -4.7; FTIR (ATR) 2953, 2930, 2897, 2859, 1708, 1585, 1492, 1321, 1286, 1249, 1179, 1005, 832, 817, 784, 754, 679 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{72}\text{H}_{128}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Si}_8\text{Sn}$: C, 54.55%; H, 8.14%; N, 3.53%. Found: C, 54.88%; H, 8.28%; N, 3.46%.



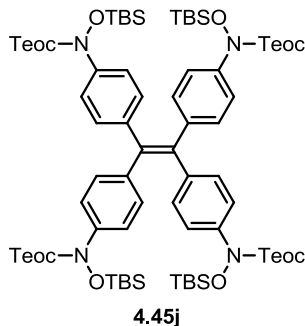
Protected tetrahydroxylamine 4.45e. Prepared from 1,3,5,7-tetrakis(4-bromophenyl)adamantane¹⁰ (**4.16**, 3.78 g, 5.00 mmol). Yield: 5.12 g (64%). Colorless solid: mp 159-160 °C; R_f = 0.7 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.45-7.37 (m, 16H), 4.27 (m, 8H), 2.15 (s, 12H), 1.08 (m, 8H), 0.97 (s, 36H), 0.10 (s, 24H), 0.04 (s, 36H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.8, 146.8, 141.4, 125.0, 122.5, 65.2, 47.4, 39.2, 25.9, 18.1, 17.8, -1.4, -5.0; FTIR (ATR) 2954, 2896, 2858, 1711, 1505, 1325, 1249, 1092, 831, 785 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{82}\text{H}_{140}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Si}_8$: C, 61.61%; H, 8.83%; N, 3.50%. Found: C, 61.74%; H, 8.90%; N, 3.40%.



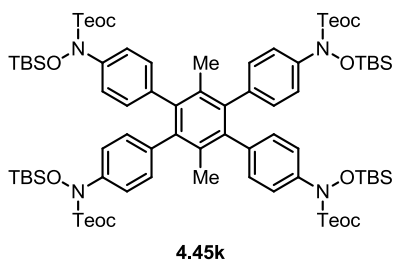
Protected tetrahydroxylamine 4.45f. Prepared from tetrabromide **4.21** (4.70 g, 5.00 mmol). Yield: 5.62 g (63%). Colorless solid: mp 224-225 °C; R_f = 0.5 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.58 (d, 8H, 3J = 8.8 Hz), 7.54 (d, 8H, 3J = 8.6 Hz), 7.49 (d, 8H, 3J = 8.8 Hz), 7.38 (d, 8H, 3J = 8.6 Hz), 4.28 (m, 8H), 1.07 (m, 8H), 0.96 (s, 36H), 0.09 (s, 24H), 0.03 (s, 36H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.9, 146.2, 143.0, 138.3, 138.0, 131.9, 127.0, 126.5, 123.1, 65.6, 64.6, 26.2, 18.4, 18.2, -1.1, -4.7; FTIR (ATR) 2952, 2895, 2859, 1739, 1720, 1492, 1383, 1317, 1294, 1097, 1053, 1004, 836, 814, 754 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{97}\text{H}_{144}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Si}_8$: C, 65.35%; H, 8.14%; N, 3.14%. Found: C, 65.86%; H, 8.26%; N, 3.09%.



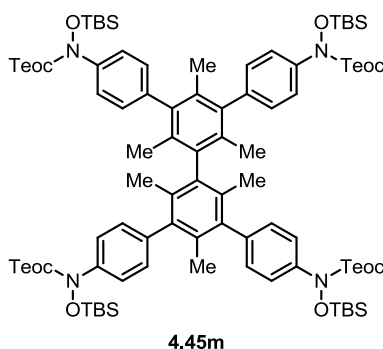
Protected tetrahydroxylamine 4.45g. Prepared from tetrakis(4'-bromo-[1,1'-biphenyl]-4-yl)silane¹¹ (**4.19**, 4.78 g, 5.00 mmol). Yield: 5.85 g (65%). Colorless solid: mp 189-190 °C; R_f = 0.5 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 7.72 (d, 8H, 3J = 8.2 Hz), 7.66 (d, 8H, 3J = 8.2 Hz), 7.61 (d, 8H, 3J = 8.7 Hz), 7.52 (d, 8H, 3J = 8.7 Hz), 4.29 (m, 8H), 1.09 (m, 8H), 0.97 (s, 36H), 0.11 (s, 24H), 0.04 (s, 36H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.9, 143.2, 142.0, 138.2, 137.3, 133.3, 127.3, 126.9, 123.1, 65.6, 26.2, 18.4, 18.2, -1.1, -4.7; FTIR (ATR) 2952, 2929, 2896, 2857, 1737, 1713, 1597, 1489, 1384, 1293, 1248, 1113, 1090, 1003, 936, 834, 815, 785, 757, 538 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{96}\text{H}_{144}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Si}_9$: C, 64.09%; H, 8.07%; N, 3.11%. Found: C, 64.48%; H, 8.17%; N, 2.96%.



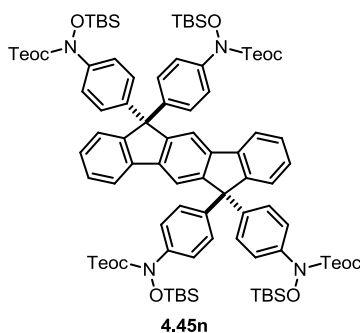
Protected tetrahydroxylamine 4.45j. Prepared from tetrakis(4-bromophenyl)ethylene¹² (**4.27**, 1.94 g, 3.00 mmol). Yield: 3.24 g (73%). Pale yellow solid: mp 141-142 °C; R_f = 0.4 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.15 (d, 8H, 3J = 8.8 Hz), 6.95 (d, 8H, 3J = 8.8 Hz), 4.24 (m, 8H), 1.05 (m, 8H), 0.92 (s, 36H), 0.04 (s, 24H), 0.02 (s, 36H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.6, 141.9, 140.9, 140.0, 131.7, 122.0, 65.4, 26.2, 18.4, 18.1, -1.1, -4.8; FTIR (ATR) 2954, 2895, 2858, 1733, 1503, 1383, 1313, 1250, 1176, 1089, 1006, 936, 833, 787, 755, 696 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{74}\text{H}_{128}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Si}_8$: C, 59.63%; H, 8.66%; N, 3.76%. Found: C, 59.61%; H, 8.82%; N, 3.76%.



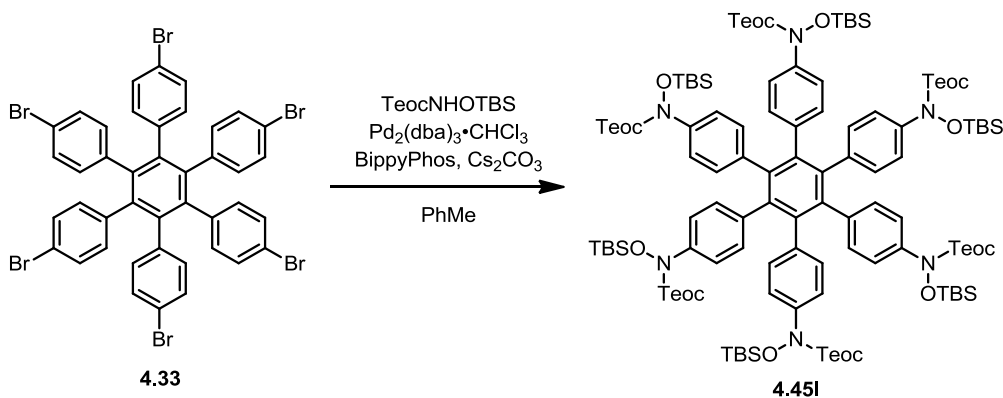
Protected tetrahydroxylamine 4.45k. Prepared from 1,2,4,5-tetrakis(4-bromophenyl)-3,6-dimethylbenzene¹³ (**4.29**, 2.54 g, 3.50 mmol). Yield: 3.62 g (66%). Colorless solid: mp 195-196 °C; R_f = 0.4 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.23 (d, 8H, 3J = 8.6 Hz), 6.98, (d, 8H, 3J = 8.6 Hz), 4.23 (m, 8H), 1.79 (s, 6H), 1.04 (m, 8H), 0.93 (s, 36H), 0.02 (s, 36H), -0.03 (s, 24H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.5, 141.4, 140.9, 138.6, 132.2, 130.4, 121.5, 65.2, 26.2, 20.2, 18.4, 18.1, -1.1, -4.8; FTIR (ATR) 2952, 2929, 2895, 2857, 1716, 1510, 1362, 1290, 1250, 1090, 1025, 835, 788, 753 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{80}\text{H}_{134}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Si}_8$: C, 61.25%; H, 8.61%; N, 3.57%. Found: C, 61.60%; H, 8.70%; N, 3.56%.



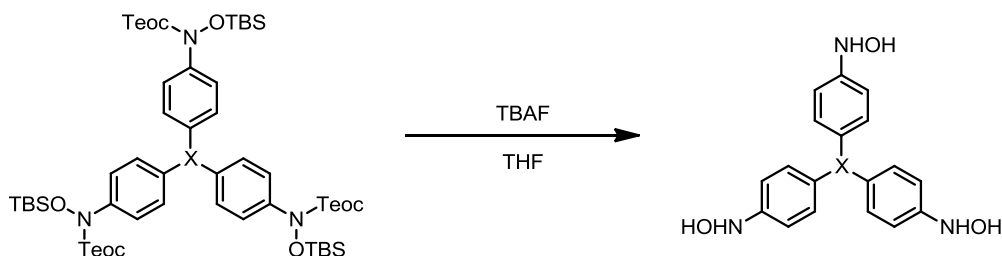
Protected tetrahydroxylamine 4.45m. Prepared from 3,3',5,5'-tetrakis(4-bromophenyl)bimesityl¹⁴ (**4.36**, 2.06 g, 2.40 mmol). Yield: 2.65 g (65%). Colorless solid: mp 172-173 °C; R_f = 0.4 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.46 (d, 8H, 3J = 8.5 Hz), 7.14 (d, 8H, 3J = 8.5 Hz), 4.29 (m, 8H), 1.69 (s, 6H), 1.66 (s, 12H), 1.07 (m, 8H), 0.93 (s, 36H), 0.08 (s, 24H), 0.02 (s, 36H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.8, 141.9, 140.1, 139.9, 139.1, 133.0, 132.7, 129.8, 123.1, 65.4, 26.2, 19.7, 18.7, 18.5, 18.1, -1.1, -4.8; FTIR (ATR) 2955, 2930, 2896, 2859, 1738, 1506, 1384, 1313, 1282, 1249, 1091, 1010, 938, 836, 784, 757, 695 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{90}\text{H}_{146}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Si}_8$: C, 63.56%; H, 8.65%; N, 3.29%. Found: C, 63.51%; H, 8.61%; N, 3.15%.



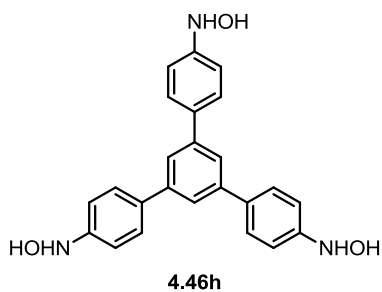
Protected tetrahydroxylamine 4.45n. Prepared from tetrabromide **4.40** (2.62 g, 3.00 mmol). Yield: 2.99 g (58%). Colorless solid: mp 178-179 °C; R_f = 0.4 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 (s, 2H), 7.68 (d, 2H, 3J = 7.6 Hz), 7.36 (d, 2H, 3J = 7.5 Hz), 7.34-7.28 (m, 10H), 7.23 (dd, 2H, 3J = 7.6 Hz, 3J = 7.5 Hz), 7.19 (d, 8H, 3J = 8.8 Hz), 4.24 (m, 8H), 1.04 (m, 8H), 0.91 (s, 36H), 0.04 (s, 24H), -0.01 (s, 36H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.9, 151.8, 151.4, 143.3, 142.2, 140.6, 140.4, 128.5, 128.0, 127.9, 126.6, 122.6, 120.5, 118.3, 65.4, 64.8, 26.2, 18.4, 18.0, -1.1, -4.7; FTIR (ATR) 2954, 2930, 2896, 2860, 1730, 1712, 1504, 1321, 1297, 1250, 1097, 1058, 1012, 939, 832, 787, 752, 698 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{92}\text{H}_{138}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Si}_8$: C, 64.36%; H, 8.10%; N, 3.26%. Found: C, 64.52%; H, 8.16%; N, 3.21%.



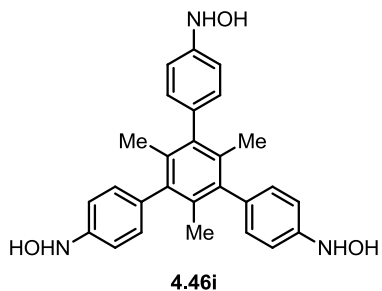
Protected hexahydroxylamine 4.45I. A stirred suspension of hexakis(4-bromophenyl)benzene¹⁵ (**4.33**, 4.03 g, 4.00 mmol), TeocNHOTBS (7.69 g, 26.4 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (275 mg, 0.300 mmol), BippyPhos (608 mg, 1.20 mmol), and Cs_2CO_3 (15.6 g, 48.0 mmol) in toluene (96 mL) was sparged with dry N_2 for 20 min. The purple mixture was then stirred for 16 h at 80 °C. The resulting light brown suspension was cooled to room temperature, diluted with ethyl acetate (100 mL), and mixed with silica (80 cm³). Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and two subsequent flash chromatographies of the residue (95:05 hexanes:EtOAc) afforded 3.73 g (41%) protected hydroxylamine **4.45I** as an off-white powder. mp 154–155 °C; R_f = 0.3 (90:10 hexanes:EtOAc); ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.93 (d, 12H, ³ J = 8.8 Hz), 6.70 (d, 12H, ³ J = 8.8 Hz), 4.16 (m, 12H), 1.00 (m, 12H), 0.89 (s, 54H), 0.01 (s, 54H), -0.10 (s, 36H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.3, 140.9, 140.4, 137.7, 131.7, 120.8, 65.0, 26.2, 18.3, 18.1, -1.1, -4.7; FTIR (ATR) 2953, 2930, 2896, 2858, 1713, 1511, 1386, 1317, 1294, 1248, 1091, 1010, 935, 831, 784, 753 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for $\text{C}_{114}\text{H}_{192}\text{N}_6\text{O}_{18}\text{Si}_{12}$: C, 60.27%; H, 8.52%; N, 3.70%. Found: C, 60.32%; H, 8.60%; N, 3.66%.



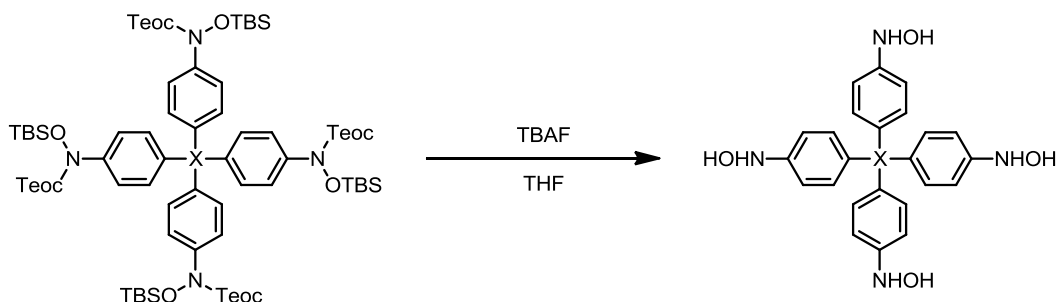
General procedure: Deprotection of the protected trihydroxylamines. A solution of protected trihydroxylamine (0.500 mmol) in tetrahydrofuran (9 mL) was treated with tetrabutylammonium fluoride (6.0 mL, 1.0 M in THF, 6 mmol), and the mixture was stirred at 40 °C for 90 min. The resulting orange solution was cooled to room temperature and treated with 5 M aqueous ammonium chloride (10 mL). The mixture was then extracted with ethyl acetate (2×25 mL), and the extracts were combined, washed with water (2×25 mL) and brine (25 mL), dried over sodium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (90:10 CH₂Cl₂:MeOH) of the residue afforded the desired compounds, contaminated with tetrabutylammonium salts. Further purification was achieved by dissolving the crude solids in the minimum amount of tetrahydrofuran and slowly adding the resulting solution to stirred dichloromethane (20 mL). The resulting precipitates were separated by filtration and dried *in vacuo*.



Trihydroxylamine 4.46h. Prepared from **4.45h** (588 mg). Yield: 162 mg (81%). Beige solid: R_f = 0.5 (60:40 THF:hexanes); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.41 (br, 6H), 7.70-7.62 (m, 9H), 6.95 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 152.6, 142.3, 132.2, 127.9, 122.5, 114.1; FTIR (ATR) 3231, 2831, 1609, 1510, 1031, 919, 823, 809, 699 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for [C₂₄H₂₁N₃O₃ + H]⁺ *m/z* 400.16557, found 400.16564.



Trihydroxylamine 4.46i. Prepared from **4.45i** (609 mg). Yield: 130 mg (59%). Beige solid: R_f = 0.5 (60:40 THF:hexanes); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.30 (br, 6H), 6.99 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 8H), 6.92 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 8H), 1.68 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 151.5, 139.5, 137.1, 130.0, 129.7, 114.1, 20.1; FTIR (ATR) 3283, 3027, 1609, 1508, 1455, 1016, 879, 837, 779, 696 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for [C₂₇H₂₇N₃O₃ + H]⁺ *m/z* 442.21252, found 442.21310.

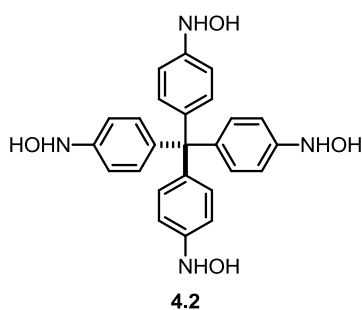


General procedure: Deprotection of the protected tetrahydroxylamines. A solution of protected tetrahydroxylamine (0.3-1.0 mmol) in tetrahydrofuran (24.0 mL/mmol tetrahydroxylamine) was treated with tetrabutylammonium fluoride (1.0 M in THF, 16 mL/mmol tetrahydroxylamine), and the mixture was stirred at 40 °C for 90 min. The resulting orange solution was cooled to room temperature and treated with 5 M aqueous ammonium chloride (20 mL). The mixture was then extracted with ethyl acetate, and the extracts were combined, washed with water and brine, dried over sodium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (85:15 CH₂Cl₂:MeOH) of the residue afforded the desired compounds, contaminated with tetrabutylammonium salts.

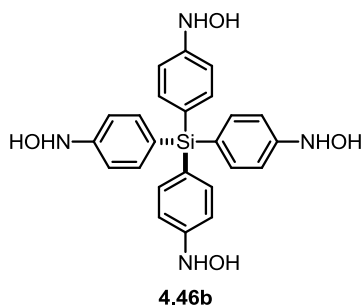
Further purification was achieved by either one of the two following procedures:

A: The crude solid was dissolved in the minimum amount of tetrahydrofuran and the solution was slowly added to stirred dichloromethane (40 mL/mmol trihydroxylamine). The resulting precipitate was separated by filtration and dried *in vacuo*.

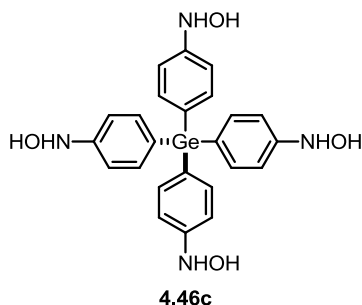
B: The crude solid was dissolved in the minimum amount of methanol and the solution was slowly added to stirred dichloromethane (40 mL/mmol trihydroxylamine). The resulting precipitate was separated by filtration and dried *in vacuo*.



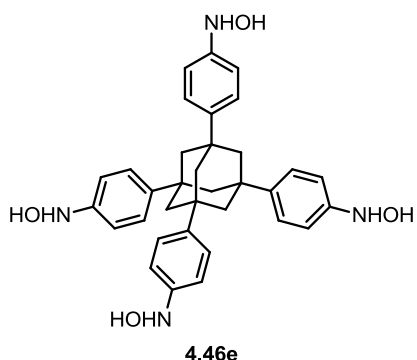
Tetrahydroxylamine 4.2. Prepared from **4.45a** (1.48 g, 1.00 mmol) following procedure **A**. Yield: 315 mg (71%). Beige solid: R_f = 0.5 (70:30 CH₂Cl₂:THF); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.20 (br, 4H), 8.16 (br, 4H), 6.86 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 8H), 6.70 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 8H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 150.3, 139.6, 131.4, 112.8, 62.7; FTIR (ATR) 3273, 2918, 1607, 1504, 1457, 1182, 1020, 891, 822 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for [C₂₅H₂₄N₄O₄ + Na]⁺ *m/z* 467.16898, found 467.16946.



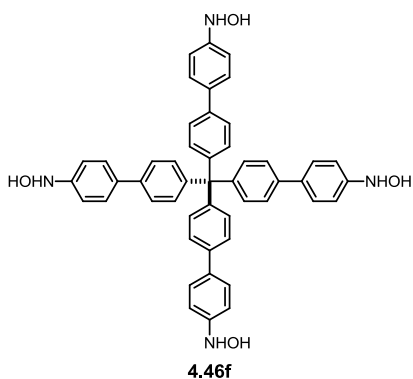
Tetrahydroxylamine 4.46b. Prepared from **4.45b** (1.49 g, 1.00 mmol) following procedure **A**. Yield: 304 mg (66%). Beige solid: R_f = 0.5 (70:30 CH_2Cl_2 :THF); ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.38 (br, 4H), 8.31 (d, 3J = 1.9 Hz, 4H), 7.22 (d, 3J = 8.3 Hz, 8H), 6.83 (d, 3J = 8.3 Hz, 8H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 152.9, 136.2, 124.3, 112.3; FTIR (ATR) 3275, 3014, 1593, 1504, 1496, 1382, 1181, 1105, 1019, 883, 819, 735 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{Si} + \text{H}]^+$ m/z 461.16396, found 461.16421.



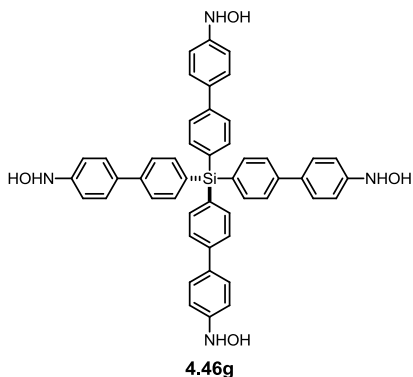
Tetrahydroxylamine 4.46c. Prepared from **4.45c** (1.15 g, 0.750 mmol) following procedure **B**. Yield: 239 mg (63%). Beige solid: R_f = 0.5 (70:30 CH_2Cl_2 :THF); ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.35 (br, 4H), 8.31 (d, 3J = 1.9 Hz, 4H), 7.20 (d, 3J = 8.3 Hz, 8H), 6.86 (d, 3J = 8.3 Hz, 8H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 153.6, 135.9, 126.7, 113.7; FTIR (ATR) 3276, 3010, 1592, 1494, 1386, 1178, 1088, 1017, 889, 819, 766 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{GeN}_4\text{O}_4 + \text{H}]^+$ m/z 430.15814, found 430.15833.



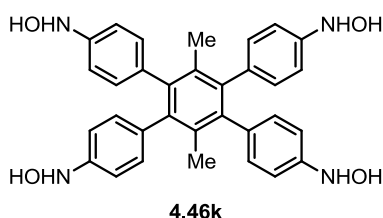
Tetrahydroxylamine 4.46e. Prepared from **4.45e** (1.60 g, 1.00 mmol) following procedure **A**. Yield: 310 mg (55%). Beige solid: R_f = 0.4 (70:30 CH_2Cl_2 :THF); ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.21 (d, 3J = 1.9 Hz, 4H), 8.10 (br, 4H), 7.32 (d, 3J = 8.6 Hz, 8H), 6.81 (d, 3J = 8.6 Hz, 8H), 1.94 (s, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 149.9, 141.1, 125.0, 113.0, 47.4, 38.2; FTIR (ATR) 3271, 2895, 2850, 1608, 1506, 1442, 1358, 1016, 881, 838, 787 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4 + \text{H}]^+$ m/z 565.28093, found 565.28124.



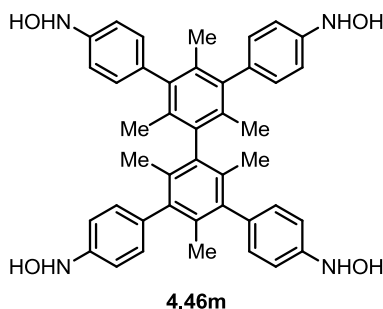
Tetrahydroxylamine 4.46f. Prepared from **4.45f** (891 mg, 0.500 mmol) following procedure **A**. Yield: 270 mg (72%). Beige solid: R_f = 0.6 (65:35 THF:hexanes); ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.38 (br, 8H), 7.58 (d, 3J = 8.4 Hz, 8H), 7.52 (d, 3J = 8.6 Hz, 8H), 7.28 (d, 3J = 8.4 Hz, 8H), 6.90 (d, 3J = 8.6 Hz, 8H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 152.5, 145.4, 138.6, 131.8, 131.2, 127.5, 125.9, 114.2, 64.3; FTIR (ATR) 3513, 3291, 3026, 1606, 1491, 1002, 812, 686 cm^{-1} .



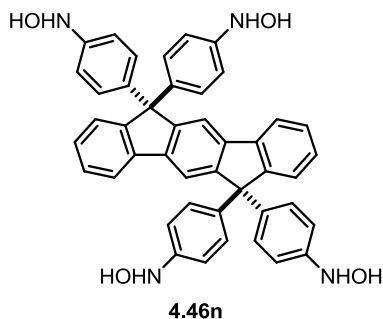
Tetrahydroxylamine 4.46g. Prepared from **4.45g** (900 mg, 0.500 mmol) following procedure **A**. Yield: 260 mg (68%). Beige solid: $R_f = 0.6$ (65:35 THF:hexanes); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8.44 (d, $^3J = 1.9$ Hz, 4H), 8.41 (d, $^3J = 1.9$ Hz, 4H), 7.70 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 8H), 7.59 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 8H), 7.56 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 8H), 6.93 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 8H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 152.8, 142.5, 137.3, 132.1, 131.3, 127.8, 126.4, 114.1; FTIR (ATR) 3520, 3288, 3015, 1595, 1488, 1112, 1001, 812, 764, 618 cm^{-1} .



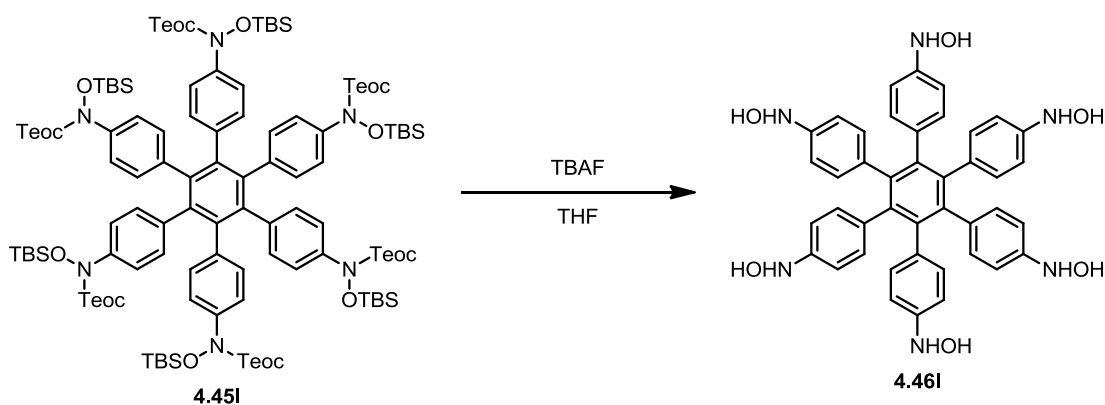
Tetrahydroxylamine 4.46k. Prepared from **4.45k** (784 mg, 0.500 mmol) following procedure **A**. Yield: 160 mg (60%). Beige solid: $R_f = 0.5$ (65:35 THF:hexanes); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8.2-8.05 (br, 8H), 6.81 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 8H), 6.62 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 8H), 1.68 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 150.4, 141.5, 133.5, 132.2, 130.8, 113.1, 20.3; FTIR (ATR) 3216, 2812, 1609, 1511, 1020, 1005, 886, 809 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_4 - \text{OH}]^+ m/z$ 517.22342, found 517.22498.



Tetrahydroxylamine 4.46m. Prepared from **4.45m** (882 mg, 0.500 mmol) following procedure **B**. Yield: 200 mg (60%). Beige solid: $R_f = 0.6$ (60:40 THF:hexanes); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8.29 (d, $^3J = 2.1$ Hz, 4H), 8.26 (br, 4H), 6.96 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 8H), 6.89 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 8H), 1.68 (s, 6H), 1.62 (s, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 151.3, 140.7, 139.3, 133.5, 133.1, 132.5, 130.1, 114.0, 20.2, 19.2; FTIR (ATR) 3268, 2996, 2819, 1609, 1508, 1449, 1015, 877, 834, 769 cm^{-1} .

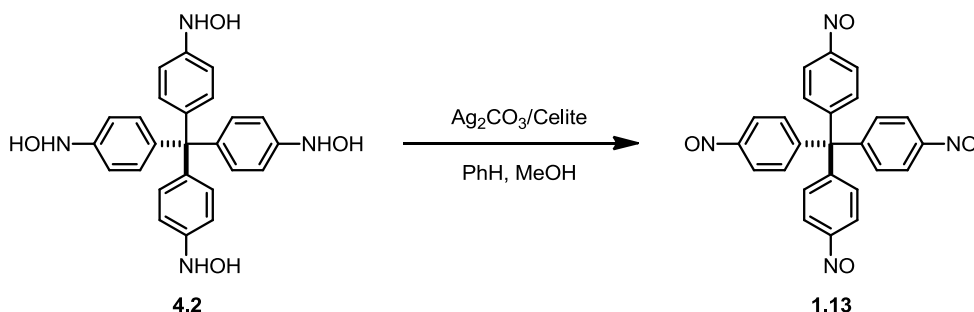


Tetrahydroxylamine 4.46n. Prepared from **4.45n** (515 mg, 0.300 mmol) following procedure **A**. Yield: 122 mg (60%). Beige solid R_f = 0.5 (65:35 THF:hexanes); ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.22 (s, 4H), 8.17 (s, 4H), 7.92-7.86 (m, 4H), 7.38-7.22 (m, 6H), 7.00 (d, 3J = 8.5 Hz, 8H), 6.72 (d, 3J = 8.5 Hz, 8H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 152.9, 152.4, 151.5, 149.4, 140.2, 137.5, 128.8 (2C), 126.8, 126.0, 121.2, 118.5, 113.8, 64.4; FTIR (ATR) 3289, 2874, 2831, 1608, 1505, 1442, 1179, 1016, 872, 826, 753, 670, 551 cm^{-1} .

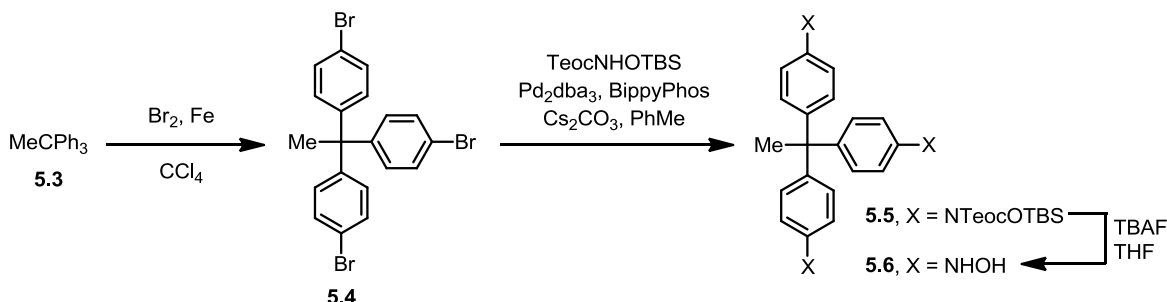


Hexahydroxylamine 4.46l. To a solution of protected hexahydroxylamine **4.45l** (2.27 g, 1.00 mmol) in tetrahydrofuran (24.0 mL) was added tetrabutylammonium fluoride (1.0 M in THF, 16 mL, 16 mmol). The mixture was heated at 40 °C and stirred for 90 min. The resulting orange solution was cooled to room temperature and treated with aqueous ammonium chloride (5 M, 20 mL). The mixture was then extracted with ethyl acetate (2×50 mL), and the extracts were combined, washed with water (2×50 mL) and brine (50 mL), dried over sodium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (85:15 CH_2Cl_2 :MeOH) of the residue afforded the desired compound, contaminated with tetrabutylammonium salts. Further purification was achieved by dissolving the crude solid in the minimum amount of tetrahydrofuran and adding the solution to stirred dichloromethane (40 mL). The resulting precipitate was separated by filtration and dried *in vacuo*, affording 404 mg (56%) of hexahydroxylamine **4.46l** as a beige solid. R_f = 0.4 (70:30 THF:Hexanes); ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.97 (s, 6H), 7.91 (s, 6H), 6.58 (d, 3J = 8.0 Hz, 12H), 6.30 (d, 3J = 8.0 Hz, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 149.3, 141.2, 133.3, 131.9, 112.1; FTIR (ATR) 3265, 2838, 1610, 1513, 1390, 1178, 1019, 891, 834, 789 cm^{-1} .

1.1.3 Chapter 5



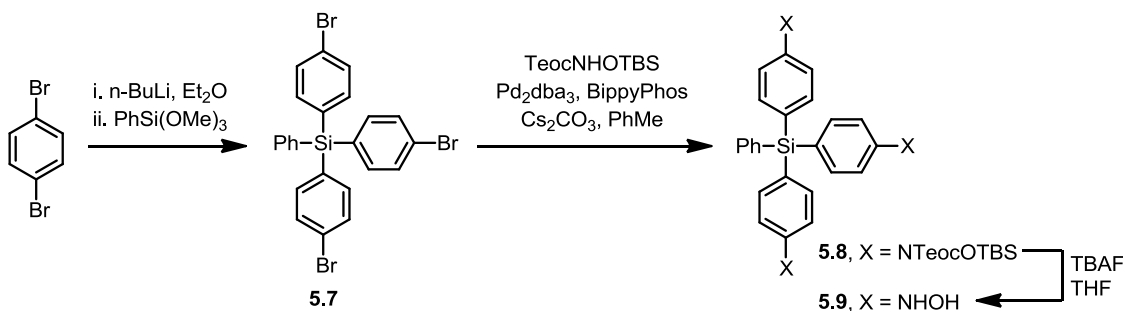
Tetrakis(4-nitrosophenyl)methane (1.13). To a solution of tetrakis(4-hydroxylaminophenyl)methane (**4.2**, 22 mg, 0.050 mmol) in benzene (3 mL) and methanol (6 mL) was added Celite-supported silver carbonate (1.67 mmol/g, 240 mg, 0.400 mmol). The suspension quickly turned black. The mixture was stirred for 5 min at room temperature and was then filtered through a plug of cotton. The green filtrate was then further filtered into a 20 mL vial through a 0.45 μm PTFE filter and was diluted with methanol (6 mL). The flask was finally sealed with a screw cap and left undisturbed for 24 h at room temperature to yield green crystals of tetranitroso compound **1.13** (9.3 mg, 43%). Elemental analysis calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$: C, 68.80 %; H, 3.70%; N, 12.84%. Found: C, 69.41%; H, 3.92%; N, 12.43%.



1,1,1-Tris(4-bromophenyl)ethane (5.4). A mixture of 1,1,1-triphenylethane¹⁶ (**5.3**, 6.98 g, 27.0 mmol) and iron powder (1.51 g, 27.0 mmol) in carbon tetrachloride (75 mL) was treated dropwise with bromine (5.0 mL, 97 mmol) in the absence of light. After the mixture was stirred for 2 h, volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The solid residue was suspended in methanol (50 mL) and filtered. The solid was washed with methanol (2×50 mL) and recrystallized from n-heptane, affording 11.9 g (89%) of tribromide **5.4** as large colorless crystals. mp 141–142 °C; R_f = 0.4 (hexanes); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.40 (d, 6H, 3J = 8.8 Hz), 6.93 (d, 6H, 3J = 8.8 Hz), 2.10 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 147.4, 131.7, 130.7, 121.0, 52.2, 30.7; FTIR (ATR) 3051, 2936, 1485, 1399, 1078, 1005, 832, 798, 726, 571, 533 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Br}_3$: C, 48.52%; H, 3.05%. Found: C, 48.54%; H, 2.98%.

Protected trihydroxylamine 5.5. A stirred suspension of tribromide **5.4** (1.98 g, 4.00 mmol), TeocNHOTBS (3.85 g, 13.2 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (155 mg, 0.150 mmol), BippyPhos (304 mg, 0.600 mmol), and Cs_2CO_3 (7.82 g, 32.0 mmol) in toluene (48 mL) was sparged with dry N_2 for 20 min. The purple mixture was then stirred for 16 h at 80 °C. The resulting light brown suspension was cooled to room temperature, diluted with ethyl acetate (48 mL), and mixed with silica (64 cm^3). Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography of the residue (95:05 hexanes:EtOAc) afforded 3.47 g (77%) of protected trihydroxylamine **5.5** as a colorless, deliquescent solid. R_f = 0.5 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.30 (d, 6H, 3J = 8.8 Hz), 7.00 (d, 6H, 3J = 8.8 Hz), 4.26 (m, 6H), 2.15 (s, 3H), 1.06 (m, 6H), 0.92 (s, 27H), 0.07 (s, 18H), 0.02 (s, 27H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.9, 146.4, 141.5, 128.9, 122.3, 65.4, 52.0, 30.8, 26.2, 18.4, 18.1, -1.1, -4.8; FTIR (ATR) 2953, 2896, 2859, 1713, 1504, 1249, 1093, 1007, 831, 784, 755 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{99}\text{N}_3\text{O}_9\text{Si}_6$: C, 59.69%; H, 8.85%; N, 3.73%. Found: C, 59.70%; H, 8.98%; N, 3.68%.

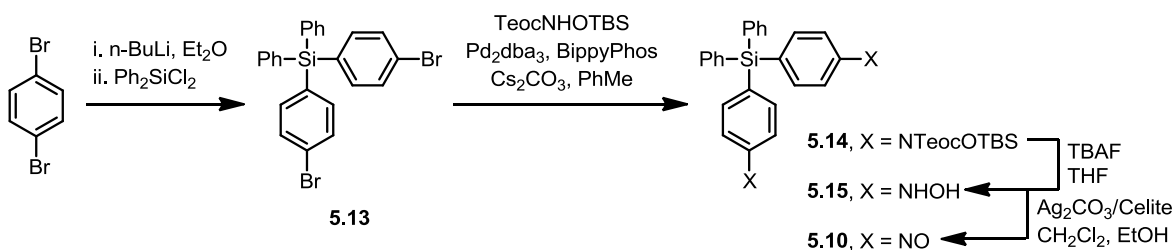
Trihydroxylamine 5.6. A solution of protected trihydroxylamine **5.5** (563 mg, 0.500 mmol) in tetrahydrofuran (12 mL) was treated with tetrabutylammonium fluoride (8.0 mL, 1.0 M in THF, 8.0 mmol), and the mixture was stirred at 40 °C for 90 min. The resulting orange solution was cooled to room temperature and treated with 5 M aqueous ammonium chloride (10 mL). The mixture was then extracted with ethyl acetate (2×25 mL), and the extracts were combined, washed with water (2×25 mL) and brine (25 mL), dried over sodium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (90:10 CH_2Cl_2 :MeOH) of the residue afforded the desired product, contaminated with tetrabutylammonium salts. Further purification was achieved by dissolving the crude solid in the minimum amount of tetrahydrofuran and slowly adding the resulting solution to stirred dichloromethane (20 mL). The resulting precipitate was separated by filtration and dried *in vacuo*, affording 81 mg (46%) of trihydroxylamine **5.6** as a beige solid. R_f = 0.5 (60:40 THF:hexanes); ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.21 (s, 3H), 8.14 (s, 3H), 6.82 (d, 3J = 8.0 Hz, 6H), 6.72 (d, 3J = 8.0 Hz, 6H), 1.98 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 150.5, 141.6, 129.1, 113.3, 51.0, 31.3; FTIR (ATR) 3265, 2975, 2852, 1607, 1504, 1454, 1374, 1180, 1014, 889, 810, 732 cm^{-1} .



Tris(4-bromophenyl)(phenyl)silane (5.7). A solution of 1,4-dibromobenzene (15.6 g, 66.0 mmol) in Et₂O (200 mL) was cooled to -78 °C and treated dropwise with a solution of *n*-butyllithium (26.0 mL, 2.50 M in hexane, 65.0 mmol). The solution was warmed to 0 °C and stirred for 20 min. Trimethoxy(phenyl)silane (3.73 mL, 20.0 mmol) was then added dropwise. After the mixture was stirred for 16 h at room temperature, it was cooled to 0 °C and treated with a saturated aqueous solution of ammonium chloride. The phases were separated and the aqueous phase extracted with ether. The extracts were combined, washed with water and brine, dried over magnesium sulfate, and filtered through a medium frit funnel. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and the solid residue was suspended in ethanol, filtered and washed with ethanol. The precipitate was recrystallized from toluene/ethanol, affording 8.25 g (72%) of tribromide **5.7** as colorless needles. mp 168-169 °C; *R*_f = 0.4 (hexanes); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.42-7.56 (m, 9H), 7.30-7.42 (m, 8H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 138.1, 136.6, 132.8, 132.5, 131.8, 130.6, 128.6, 125.6; FTIR (ATR) 3064, 3011, 1568, 1548, 1478, 1376, 1110, 1064, 1008, 809, 722, 698 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for C₂₄H₁₇Br₃Si: C, 50.29; H, 2.99. Found: C, 50.46; H, 3.05.

Protected trihydroxylamine 5.8. A stirred suspension of tribromide **5.7** (1.43 g, 2.50 mmol), TeocNHOTBS (2.41 g, 8.25 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (97 mg, 0.094 mmol), BippyPhos (190 mg, 0.375 mmol), and Cs₂CO₃ (4.89 g, 15.0 mmol) in toluene (30 mL) was sparged with dry N₂ for 20 min. The purple mixture was then stirred for 16 h at 80 °C. The resulting light brown suspension was cooled to room temperature, diluted with ethyl acetate (30 mL), and mixed with silica (40 cm³). Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography of the residue (95:05 hexanes:EtOAc) afforded 2.05 g (68%) of protected trihydroxylamine **5.8** as a colorless, deliquescent solid. *R*_f = 0.5 (90:10 hexanes:EtOAc); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.59-7.34 (m, 17H), 4.30 (m, 6H), 1.10 (m, 6H), 0.97 (s, 27H), 0.11 (s, 18H), 0.04 (s, 27H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 156.7, 144.9, 136.8 (2C), 134.6, 131.2, 130.0, 128.3, 121.8, 65.6, 26.2, 18.5, 18.1, -1.1, -4.7; FTIR (ATR) 2953, 2897, 2858, 1715, 1591, 1495, 1321, 1288, 1248, 1111, 1089, 1005, 831, 784, 700 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for C₆₀H₁₀₁N₃O₉Si₇: C, 59.80%; H, 8.45%; N, 3.49%. Found: C, 59.95%; H, 8.54%; N, 3.47%.

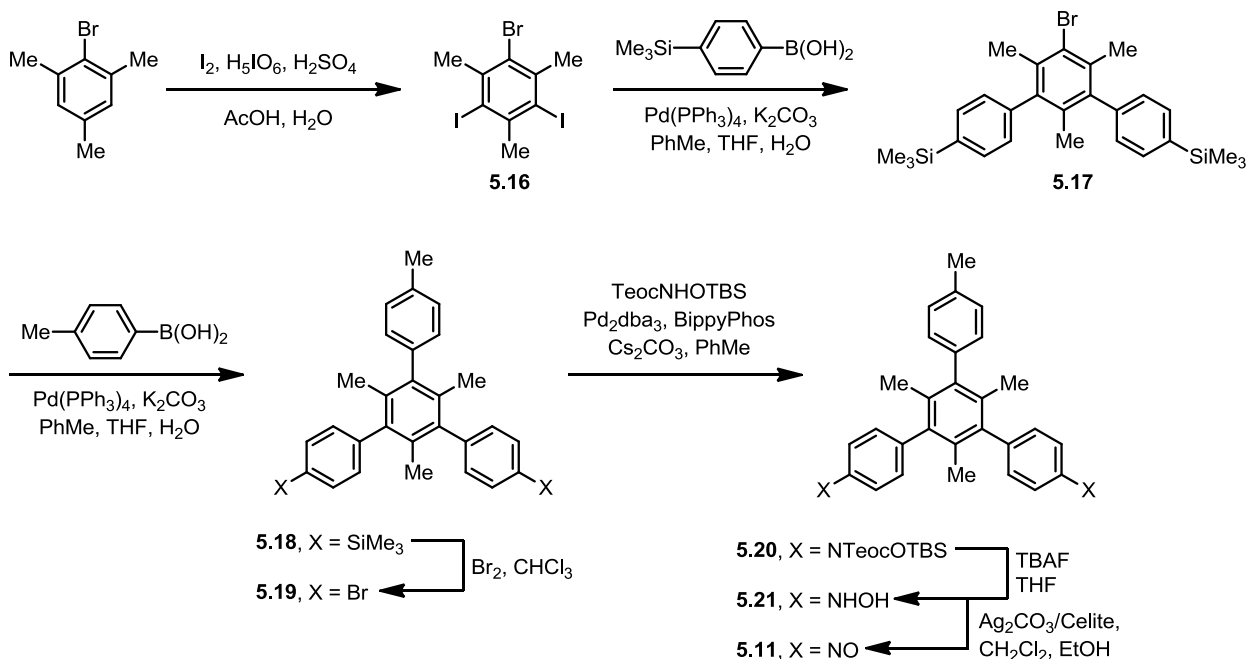
Trihydroxylamine 5.9. A solution of protected trihydroxylamine **5.8** (603 mg, 0.500 mmol) in tetrahydrofuran (12 mL) was treated with tetrabutylammonium fluoride (8.0 mL, 1.0 M in THF, 8.0 mmol), and the mixture was stirred at 40 °C for 90 min. The resulting orange solution was cooled to room temperature and treated with 5 M aqueous ammonium chloride (10 mL). The mixture was then extracted with ethyl acetate (2×25 mL), and the extracts were combined, washed with water (2×25 mL) and brine (25 mL), dried over sodium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (90:10 CH₂Cl₂:MeOH) of the residue afforded the desired product, contaminated with tetrabutylammonium salts. Further purification was achieved by dissolving the crude solid in the minimum amount of tetrahydrofuran and slowly adding the resulting solution to stirred dichloromethane (20 mL). The resulting precipitate was separated by filtration and dried *in vacuo*, affording 112 mg (52%) of trihydroxylamine **5.9** as a beige solid. *R*_f = 0.6 (60:40 THF:hexanes); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.43 (s, 3H), 8.34 (s, 3H), 7.56-7.34 (m, 5H), 7.24 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 6H), 6.85 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 154.0, 137.1, 136.5, 130.0, 128.8, 128.6, 124.2, 113.2; FTIR (ATR) 3278, 3014, 2871, 1593, 1496, 1426, 1181, 1105, 1017, 882, 819, 737, 698 cm⁻¹.



Bis(4-bromophenyl)diphenylsilane (5.13). A solution of 1,4-dibromobenzene (10.4 g, 44.0 mmol) in Et₂O (200 mL) was cooled to -78 °C and treated dropwise with a solution of *n*-butyllithium (17.5 mL, 2.50 M in hexane, 43.8 mmol). The solution was warmed to 0 °C, stirred for 20 min, and treated dropwise with dichlorodiphenylsilane (4.20 mL, 20.0 mmol). After the mixture was stirred for 16 h at room temperature, it was cooled to 0 °C and treated with a saturated aqueous solution of ammonium chloride. The phases were separated and the aqueous phase extracted with ether. The extracts were combined, washed with water and brine, dried over magnesium sulfate, and filtered through a medium frit funnel. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and the solid residue was suspended in ethanol, filtered and washed with ethanol. The precipitate was recrystallized from toluene/ethanol, affording 7.81 g (79%) of dibromide **5.13** as colorless needles. mp 166-167 °C; *R*_f = 0.3 (hexanes); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.42-7.55 (m, 10H), 7.35-7.42 (m, 8H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 138.2, 136.6, 133.4, 133.1, 131.6, 130.4, 128.5, 125.4; FTIR (ATR) 3065, 3024, 1567, 1477, 1428, 1376, 1182, 1110, 1062, 1008, 809, 727, 710, 697 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for C₂₄H₁₈Br₂Si: C, 58.32; H, 3.67. Found: C, 58.41; H, 3.71.

Protected dihydroxylamine 5.14. A stirred suspension of dibromide **5.13** (1.24 g, 2.50 mmol), TeocNHOTBS (1.60 g, 5.50 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (65 mg, 0.063 mmol), BippyPhos (127 mg, 0.250 mmol), and Cs_2CO_3 (3.26 g, 10.0 mmol) in toluene (20 mL) was sparged with dry N_2 for 20 min. The purple mixture was then stirred for 16 h at 80 °C. The resulting light brown suspension was cooled to room temperature, diluted with ethyl acetate (20 mL), and mixed with silica (20 cm³). Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography of the residue (95:05 hexanes:EtOAc) afforded 1.81 g (79%) of protected dihydroxylamine **5.14** as a colorless, deliquescent solid. R_f = 0.5 (90:10 hexanes:EtOAc); ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.62-7.48 (m, 12H), 7.48-7.36 (m, 6H), 4.32 (m, 4H), 1.16 (m, 4H), 0.99 (s, 18H), 0.12 (s, 12H), 0.06 (s, 18H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.7, 144.9, 136.8 (2C), 134.7, 131.1, 130.0, 128.3, 121.8, 65.6, 26.2, 18.5, 18.2, -1.1, -4.7; FTIR (ATR) 2953, 2895, 2858, 1715, 1591, 1496, 1321, 1289, 1248, 1110, 1090, 832, 785, 699 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_5$: C, 62.97%; H, 8.15%; N, 3.06%. Found: C, 62.81%; H, 8.22%; N, 3.04%.

Bis(4-nitrosophenyl)diphenylsilane (5.10). A solution of protected dihydroxylamine **5.14** (1.37 g, 1.50 mmol) in tetrahydrofuran (18 mL) was treated with tetrabutylammonium fluoride (12.0 mL, 1.0 M in THF, 12.0 mmol), and the mixture was stirred at 40 °C for 90 min. The resulting orange solution was cooled to room temperature and treated with 5 M aqueous ammonium chloride (15 mL). The mixture was then extracted with ethyl acetate (2×50 mL), and the extracts were combined, washed with water (2×50 mL) and brine (50 mL), dried over sodium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (90:10 CH_2Cl_2 :MeOH) of the residue afforded a solid composed mostly of the intermediate dihydroxylamine **5.15**. This solid was dissolved in dichloromethane (80 mL) and ethanol (20 mL), and the solution was treated with Celite-supported silver carbonate (3.59 g, 1.67 mmol/g, 6.00 mmol). After the mixture was stirred for 5 min at room temperature, the resulting black suspension was filtered. The filtrate was combined with silica (20 cm³), volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (gradient elution, 20:80 → 50:50 CH_2Cl_2 :Hexanes) of the residue afforded 445 mg (75%) of dinitroso compound **5.14** in oligomeric form as a yellow powder. mp >200 °C (dec.); R_f = 0.4 (95:05 hexanes:EtOAc); ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.89 (d, ³ J = 8.4 Hz, 4H), 7.84 (d, ³ J = 8.4 Hz, 4H), 7.60-7.54 (m, 4H), 7.54-7.49 (m, 2H), 7.48-7.40 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 165.3, 143.8, 137.8, 136.7, 131.9, 131.0, 128.9, 120.0; FTIR (ATR) 1450, 1401, 1314, 1109, 950, 827, 720, 697 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$: C, 73.07%; H, 4.60%; N, 7.10%. Found: C, 72.00%; H, 4.64%; N, 6.93%.



1-Bromo-3,5-diiodo-2,4,6-trimethylbenzene (5.16). A suspension of 2-bromomesitylene (7.65 mL, 50.0 mmol), iodine (10.3 g, 40.6 mmol), periodic acid (4.67 g, 20.5 mmol) and sulfuric acid (1.5 mL) in acetic acid (50 mL) was stirred at 90 °C for 24 h. The resulting mixture was then cooled to room temperature and diluted with water (150 mL). The precipitate was filtered and washed thoroughly with water and methanol. The solid was collected and dissolved in boiling toluene (200 mL). Activated charcoal was added (ca. 30 cm³), the black suspension was stirred for 5 minutes, and the mixture was filtered while still hot. Volatiles were removed from the filtrate by evaporation, and the solid residue was recrystallized from toluene/ethanol, affording 16.2 g (72%) of diiodide **5.16** as colorless needles. mp 184-185 °C; R_f = 0.9 (hexanes); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 2.98 (s, 3H), 2.82 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 143.6, 141.5, 121.7, 103.7, 39.8, 33.4; FTIR (ATR) 2941, 1523, 1429, 1373, 1334, 1012, 939, 627, 610 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for $C_9H_9BrI_2$: C, 23.97%; H, 2.01%. Found: C, 24.04%; H, 2.01%.

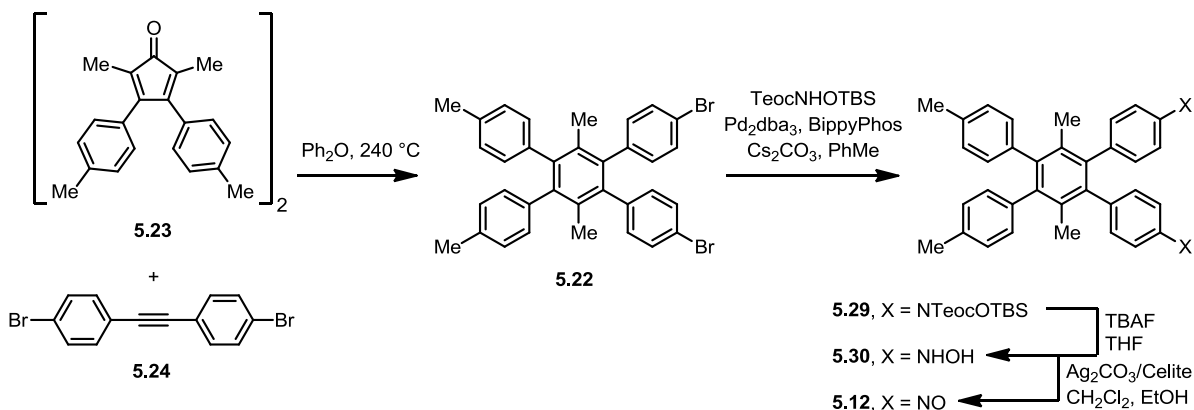
(5'-Bromo-2',4',6'-trimethyl-[1,1':3,1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(trimethylsilane) (5.17). In a pressure tube capped with a septum, a stirred suspension of diiodide **5.16** (4.51 g, 10.0 mmol), 4-(trimethylsilyl)phenylboronic acid (4.08 g, 21.0 mmol), Pd(PPh₃)₄ (693 mg, 0.600 mmol), and K₂CO₃ (6.91 g, 50.0 mmol) in toluene (50 mL), tetrahydrofuran (25 mL) and water (25 mL) was sparged with dry N₂ for 20 min. The pressure tube was then sealed, and the mixture was stirred for 24 h at 100 °C. The resulting yellow solution was cooled to room temperature, the phases were separated and the aqueous phase was extracted with chloroform (2×75 mL). The extracts were combined, washed with water (75 mL) and brine (50 mL), dried over magnesium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (hexanes) of the residue afforded 3.41 g (69%) of disilane **5.17** as a colorless solid. mp >300 °C; R_f = 0.3 (hexanes); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.56 (d, 4H, ³J = 8.1 Hz), 7.12 (d, 4H, ³J = 8.1 Hz), 2.17 (s, 6H), 1.62 (s, 3H), 0.31 (s, 18H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 142.5, 141.4, 139.1, 135.6, 133.9, 133.6, 128.9, 126.8, 23.1, 19.9, -0.6; FTIR (ATR) 3059, 3013, 2953, 1599, 1247, 1108, 962, 834, 821, 726, 651 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for C₂₇H₃₅BrSi₂: C, 65.43%; H, 7.12%. Found: C, 65.36%; H, 7.11%.

(2',4',6'-Trimethyl-5'-(p-tolyl)-[1,1':3,1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(trimethylsilane) (5.18). In a pressure tube capped with a septum, a stirred suspension of disilane **5.17** (2.48 g, 5.00 mmol), *p*-tolylboronic acid (1.02 g, 7.50 mmol), Pd(PPh₃)₄ (173 mg, 0.150 mmol), and K₂CO₃ (2.07 g, 15.0 mmol) in toluene (15 mL), tetrahydrofuran (7.5 mL) and water (7.5 mL) was sparged with dry N₂ for 20 min. The pressure tube was then sealed, and the mixture was stirred for 24 h at 100 °C. The resulting yellow solution was cooled to room temperature, the phases were separated and the aqueous phase was extracted with diethyl ether (3×50 mL). The extracts were combined, washed with water (50 mL) and brine (25 mL), dried over magnesium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (hexanes) of the residue afforded 2.32 g (92%) of disilane **5.18** as a colorless solid. mp 252-253 °C; R_f = 0.2 (hexanes); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.57 (d, 4H, ³J = 8.1 Hz), 7.28-7.19 (m, 6H), 7.13 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz), 2.41 (s, 2H), 1.74 (s, 9H), 0.31 (s, 18H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 142.9, 140.2, 139.5, 138.5, 136.3, 133.8, 133.8, 133.6, 129.7, 129.6, 129.1, 129.1, 21.7, 20.0, 20.0, -0.54; FTIR (ATR) 3017, 2952, 2921, 1598, 1513, 1248, 1110, 836, 827, 747, 726, 651, 526 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for C₃₄H₄₂Si₂: C, 80.57%; H, 8.35%. Found: C, 80.50%; H, 8.35%.

4,4''-Dibromo-2',4',6'-trimethyl-5'-(p-tolyl)-1,1':3',1''-terphenyl (5.19). A solution of bromine (422 μ L, 8.20 mmol) in chloroform (5 mL) was added over 5 min to a solution of disilane **5.18** (2.03 g, 4.00 mmol) in chloroform (20 mL) at -78 °C. The pale orange solution was stirred for 10 min, warmed to room temperature, and further stirred for 30 min. Methanol (20 mL) was slowly added, yielding a beige precipitate. The suspension was filtered and the solid was washed with methanol, affording, after air-drying, 2.01 g (97%) of dibromide **5.19** as a colorless solid. mp 297-298 °C; R_f = 0.3 (hexanes); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.55 (d, 4H, 3J = 8.5 Hz), 7.24 (d, 2H, 3J = 7.7 Hz), 7.13-7.05 (m, 6H), 2.40 (s, 3H), 1.70 (s, 6H), 1.69 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 141.3, 140.5, 139.1, 139.0, 136.6, 134.1, 133.1, 132.2, 131.6, 129.7, 129.5, 121.1, 21.7, 19.9, 19.8; FTIR (ATR) 2993, 2917, 1488, 1388, 1072, 1010, 957, 822, 768, 747 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Br}_2$: C, 64.64%; H, 4.65%. Found: C, 64.67%; H, 4.70%.

Protected dihydroxylamine 5.20. A stirred suspension of dibromide **5.19** (1.56 g, 3.00 mmol), TeocNHOTBS (1.92 g, 6.60 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3$ (78 mg, 0.075 mmol), BippyPhos (152 mg, 0.300 mmol), and Cs_2CO_3 (3.91 g, 12.0 mmol) in toluene (24 mL) was sparged with dry N_2 for 20 min. The purple mixture was then stirred for 16 h at 80 °C. The resulting light brown suspension was cooled to room temperature, diluted with ethyl acetate (25 mL), and mixed with silica (20 cm^3). Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography of the residue (95:05 hexanes:EtOAc) afforded 1.84 g (65%) of trihydroxylamine **5.20** as a colorless solid. mp 161-162 °C; R_f = 0.6 (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.49 (d, 4H, 3J = 8.6 Hz), 7.23 (d, 2H, 3J = 7.9 Hz), 7.18 (d, 4H, 3J = 8.6 Hz), 7.10 (d, 2H, 3J = 7.9 Hz), 4.30 (m, 4H), 2.40 (s, 3H), 1.72 (s, 6H), 1.71 (s, 3H), 1.08 (m, 4H), 0.94 (s, 18H), 0.09 (s, 12H), 0.02 (s, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.8, 142.0, 140.2, 139.8, 139.6, 139.4, 136.3, 134.0, 133.7, 129.7, 129.6, 123.2, 65.4, 26.2, 21.7, 19.9, 19.8, 18.5, 18.1, -1.1, -4.8; FTIR (ATR) 2953, 2928, 2856, 1732, 1506, 1248, 1089, 835, 787, 752 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_4$: C, 66.33%; H, 8.56%; N, 2.98%. Found: C, 66.23%; H, 8.73%; N, 2.93%.

2',4,4',6'-Tetramethyl-4''-nitroso-5'-(4-nitrosophenyl)-1,1':3',1''-terphenyl (5.11). A solution of protected dihydroxylamine **5.20** (1.41, 1.50 mmol) in tetrahydrofuran (18 mL) was treated with tetrabutylammonium fluoride (12.0 mL, 1.0 M in THF, 12.0 mmol), and the mixture was stirred at 40 °C for 90 min. The resulting orange solution was cooled to room temperature and treated with 5 M aqueous ammonium chloride (15 mL). The mixture was then extracted with ethyl acetate (2×50 mL), and the extracts were combined, washed with water (2×50 mL) and brine (50 mL), dried over sodium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (90:10 CH₂Cl₂:MeOH) of the residue afforded a solid composed mostly of the intermediate dihydroxylamine **5.21**. This solid was dissolved in dichloromethane (80 mL) and ethanol (20 mL), and the solution was treated with Celite-supported silver carbonate (3.59 g, 1.67 mmol/g, 6.00 mmol). After the mixture was stirred for 5 min at room temperature, the resulting black suspension was filtered. The filtrate was combined with silica (20 cm³), volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (gradient elution, 20:80 → 50:50 CH₂Cl₂:hexanes) of the residue afforded 477 mg (76%) of dinitroso compound **5.11** as a blue-green powder. mp >200 °C (dec.); R_f = 0.4 (95:05 hexanes:EtOAc); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.99 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H), 7.49 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H), 7.26 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H), 7.09 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 1.73 (s, 6H), 1.71 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 165.3, 150.4, 141.0, 138.8, 138.4, 136.9, 134.0, 131.7, 130.9, 129.8, 129.4, 121.8, 21.7, 19.9, 19.7; FTIR (ATR) 3044, 2920, 1597, 1509, 1455, 1401, 1305, 1177, 1111, 1012, 958, 846, 835, 744 cm⁻¹. Elemental analysis calcd for C₂₈H₂₄N₂O₂: C, 79.98%; H, 5.75%; N, 6.66%. Found: C, 79.90%; H, 5.73%; N, 6.68%.



4,4''-Dibromo-3',6'-dimethyl-4',5'-di-*p*-tolyl-1,1':2',1''-terphenyl (5.22). A suspension of dimer **5.23**¹⁷ (4.04 g, 7.00 mmol) and 1,2-bis(4-bromophenyl)acetylene (**5.24**)¹⁸ (4.70 g, 14.0 mmol) in diphenyl ether (10 mL) was heated to $230\text{--}240^\circ\text{C}$. After 60 min, the evolution of carbon monoxide had ceased, and the orange solution was cooled to room temperature. The resulting suspension was diluted with methanol (20 mL); the solids were filtered and washed several times with methanol. The precipitate was recrystallized from toluene, affording, after air-drying, 6.61 g (79 %) of dibromide **5.22** as a colorless solid. mp $> 300^\circ\text{C}$; $R_f = 0.2$ (hexanes); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.30 (d, 4H, $^3J = 8.5$ Hz), 6.96 (d, 4H, $^3J = 7.8$ Hz), 6.94–6.87 (m, 8H), 2.25 (s, 6H), 1.75 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 141.9, 140.7, 139.6, 138.5, 135.7, 132.2, 132.0, 131.3, 130.3, 128.6, 120.6, 21.6, 20.0; FTIR (ATR) 3021, 2919, 1515, 1489, 1387, 1072, 1010, 975, 796, 778, 735, 535, 515 cm^{-1} ; Elemental analysis calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Br}_2$: C, 68.47%; H, 4.73%. Found: C, 68.56%; H, 4.73%.

Protected dihydroxylamine 5.29. A stirred suspension of dibromide **5.22** (1.79 g, 3.00 mmol), TeocNHOTBS (1.92 g, 6.60 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (78 mg, 0.075 mmol), BippyPhos (152 mg, 0.300 mmol), and Cs_2CO_3 (3.91 g, 12.0 mmol) in toluene (24 mL) was sparged with dry N_2 for 20 min. The purple mixture was then stirred for 16 h at 80°C . The resulting light brown suspension was cooled to room temperature, diluted with ethyl acetate (25 mL), and mixed with silica (25 cm^3). Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography of the residue (95:05 hexanes:EtOAc) afforded 2.47 g (81%) of protected dihydroxylamine **5.29** as a colorless solid. mp $212\text{--}213^\circ\text{C}$; $R_f = 0.5$ (90:10 hexanes:EtOAc); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.23 (d, 4H, $^3J = 8.7$ Hz), 6.98 (d, 4H, $^3J = 8.7$ Hz), 6.96 (d, 4H, $^3J = 8.5$ Hz), 6.92 (d, 4H, $^3J = 8.5$ Hz), 4.22 (m, 4H), 2.25 (s, 6H), 1.78 (s, 6H), 1.04 (m, 4H), 0.92 (s, 18H), 0.01 (s, 18H), -0.03 (s, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 156.5, 141.5, 141.3, 140.5, 138.9, 138.8, 135.5, 132.1, 130.5, 130.4, 128.5, 121.5, 65.2, 26.2, 21.6, 20.2, 18.4, 18.1, -1.1 , -4.8 ; FTIR (ATR) 2951, 2928, 2892, 2856, 1741, 1713, 1514, 1460, 1317, 1294, 1250, 1094, 1012, 835, 793, 753 cm^{-1} . Elemental analysis calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_4$: C, 68.45%; H, 8.32%; N, 2.75%. Found: C, 68.62%; H, 8.39%; N, 2.74%.

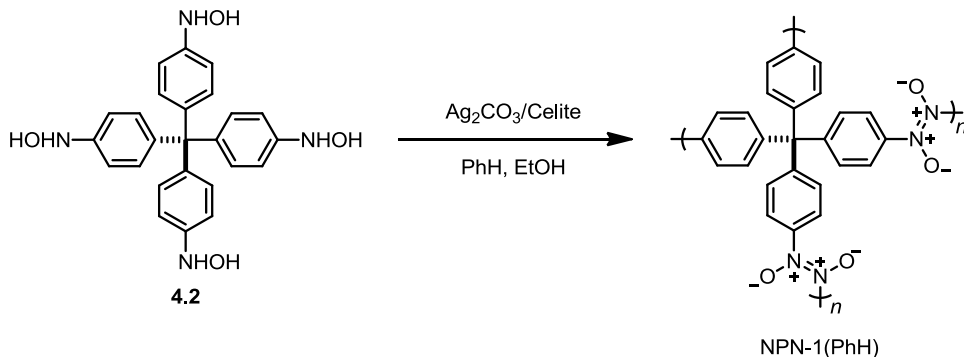
3',4,4'',6'-Tetramethyl-4',5'-bis(4-nitrosophenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (5.12). A solution of protected dihydroxylamine **5.29** (1.53 g, 1.50 mmol) in tetrahydrofuran (18 mL) was treated with tetrabutylammonium fluoride (12.0 mL, 1.0 M in THF, 12.0 mmol), and the mixture was stirred at 40 °C for 90 min. The resulting orange solution was cooled to room temperature and treated with 5 M aqueous ammonium chloride (15 mL). The mixture was then extracted with ethyl acetate (2×50 mL), and the extracts were combined, washed with water (2×50 mL) and brine (50 mL), dried over sodium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (90:10 CH₂Cl₂:MeOH) of the residue afforded a solid composed mostly of the intermediate dihydroxylamine **5.30**. This solid was dissolved in dichloromethane (80 mL) and ethanol (20 mL), and the solution was treated with Celite-supported silver carbonate (3.59 g, 1.67 mmol/g, 6.00 mmol). After the mixture was stirred for 5 min at room temperature, the resulting black suspension was filtered. The filtrate was combined with silica (20 cm³), volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and flash chromatography (gradient elution, 20:80 → 50:50 CH₂Cl₂:hexanes) of the residue afforded 521 mg (70%) of dinitroso compound **5.12** as a green powder. mp >200 °C (dec.); R_f = 0.3 (95:05 hexanes:EtOAc); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.70 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H), 7.33 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H), 6.98 (d, ³J = 7.8 Hz, 4H), 6.91 (d, ³J = 7.8 Hz, 4H), 2.26 (s, 6H), 1.78 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 164.5, 149.5, 142.7, 138.7, 138.0, 136.0, 131.7, 131.6, 130.2, 128.8, 120.9, 21.6, 19.9; FTIR (ATR) 3047, 2922, 1598, 1512, 1453, 1402, 1307, 1181, 1113, 981, 796, 753, 735 cm⁻¹.

1.2 Polymerizations

1.2.1 General remarks

Polymerizations were carried out by treating solutions of poly(*N*-arylhydroxylamines) with Celite-supported silver carbonate (2 mmol Ag₂CO₃ per mmol of hydroxylamine functional groups). Typically, these experiments were conducted on 10-25 mg scale in common laboratory solvents including, but not limited to, benzene, mesitylene, toluene, tetrahydrofuran, chloroform, dichloromethane, 1,2-dichloroethane, 1,4-dioxane, diethyl ether, ethyl acetate, acetonitrile, dimethylformamide, chlorobenzene, *o*-dichlorobenzene, *o*-xylene, *m*-xylene, *p*-xylene, ethanol and methanol. After filtration, the filtrates were left to stand at room temperature for 1-14 days during which time yellow solids separated. The solids were filtered and analyzed by one or more of the following techniques: infrared spectroscopy, crystallography, solid-state NMR spectroscopy, optical microscopy, thermogravimetry and elemental analysis. Full characterization was carried out only in the cases where highly crystalline nitroso polymer networks were isolated.

1.2.2 Synthesis and characterization of NPNs



NPN-1(PhH). To a solution of tetrahydroxylamine **4.2** (111 mg, 0.250 mmol) in benzene (30 mL) and ethanol (20 mL) was added Celite-supported silver carbonate (1.67 mmol/g, 1.20 g, 2.00 mmol). The suspension quickly turned black. The mixture was stirred for 5 min at room temperature and then filtered through a coarse fritted funnel. The green filtrate was then further filtered into an Erlenmeyer flask through a 0.45 μ m PTFE filter. The flask was finally sealed with a rubber septum and left undisturbed for 48 h at room temperature to yield yellow crystals of NPN-1(PhH) (65.3 mg, 52%). Elemental analysis calcd for (C₂₅H₁₆N₄O₄)₃·2C₆H₆·C₂H₅OH: C, 70.72%; H, 4.40%; N, 11.12%. Found: C, 70.60%; H, 4.10%; N, 11.40%.

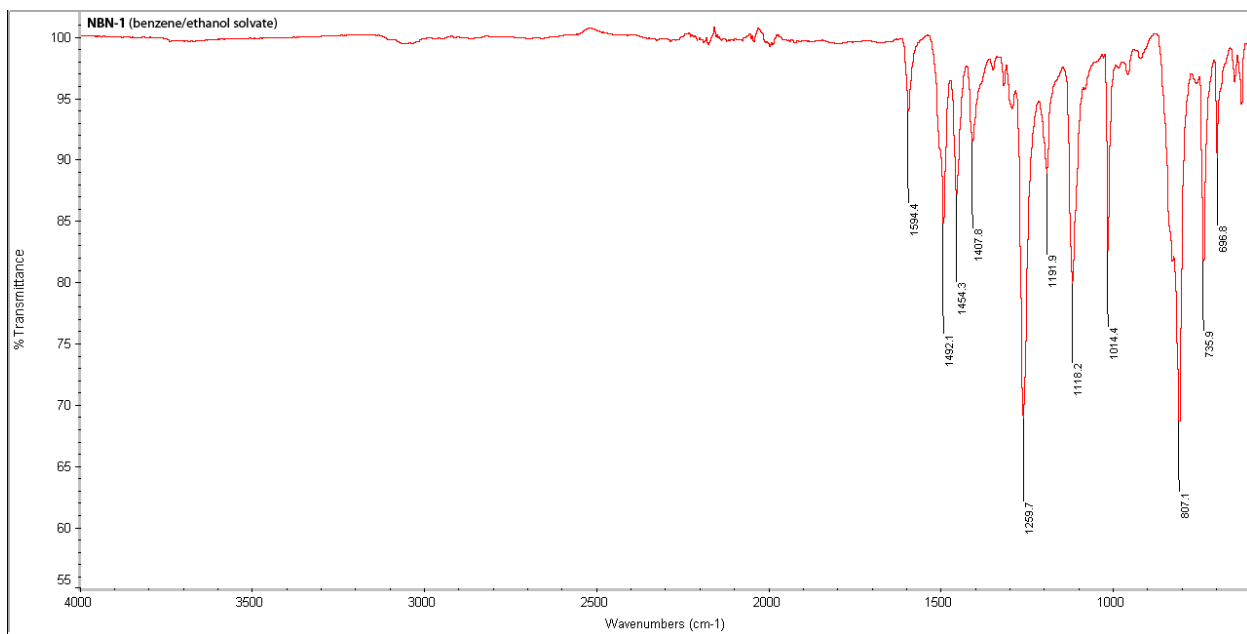


Figure S1. FTIR spectrum of NPN-1(PhH).

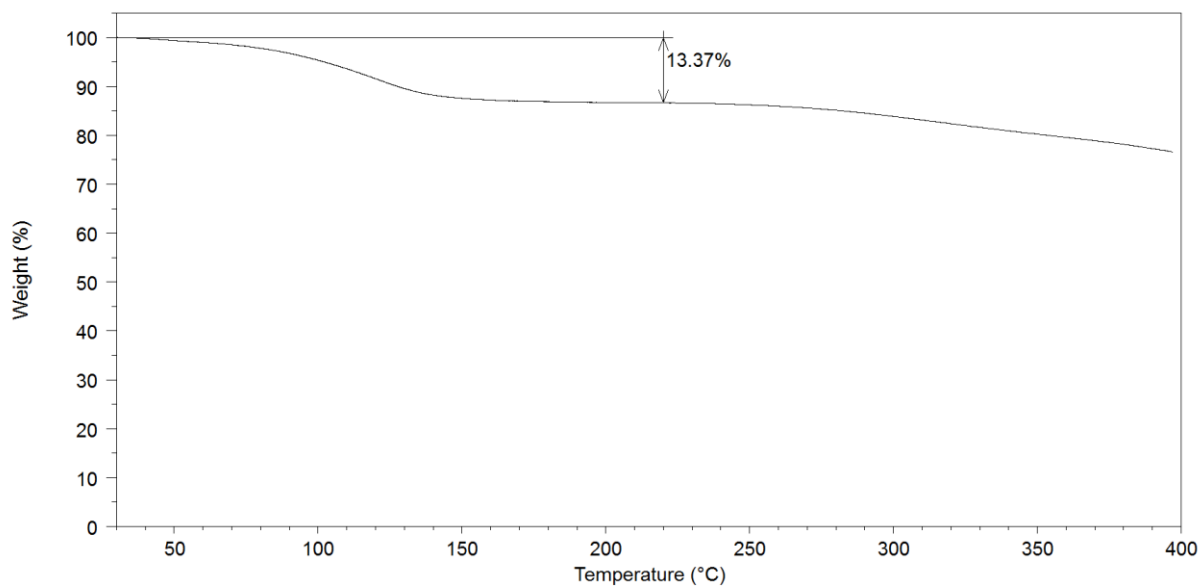


Figure S2. Thermogravimetric analysis (heating rate = 2 °C/min) of fully solvated crystalline NPN-1(PhH).

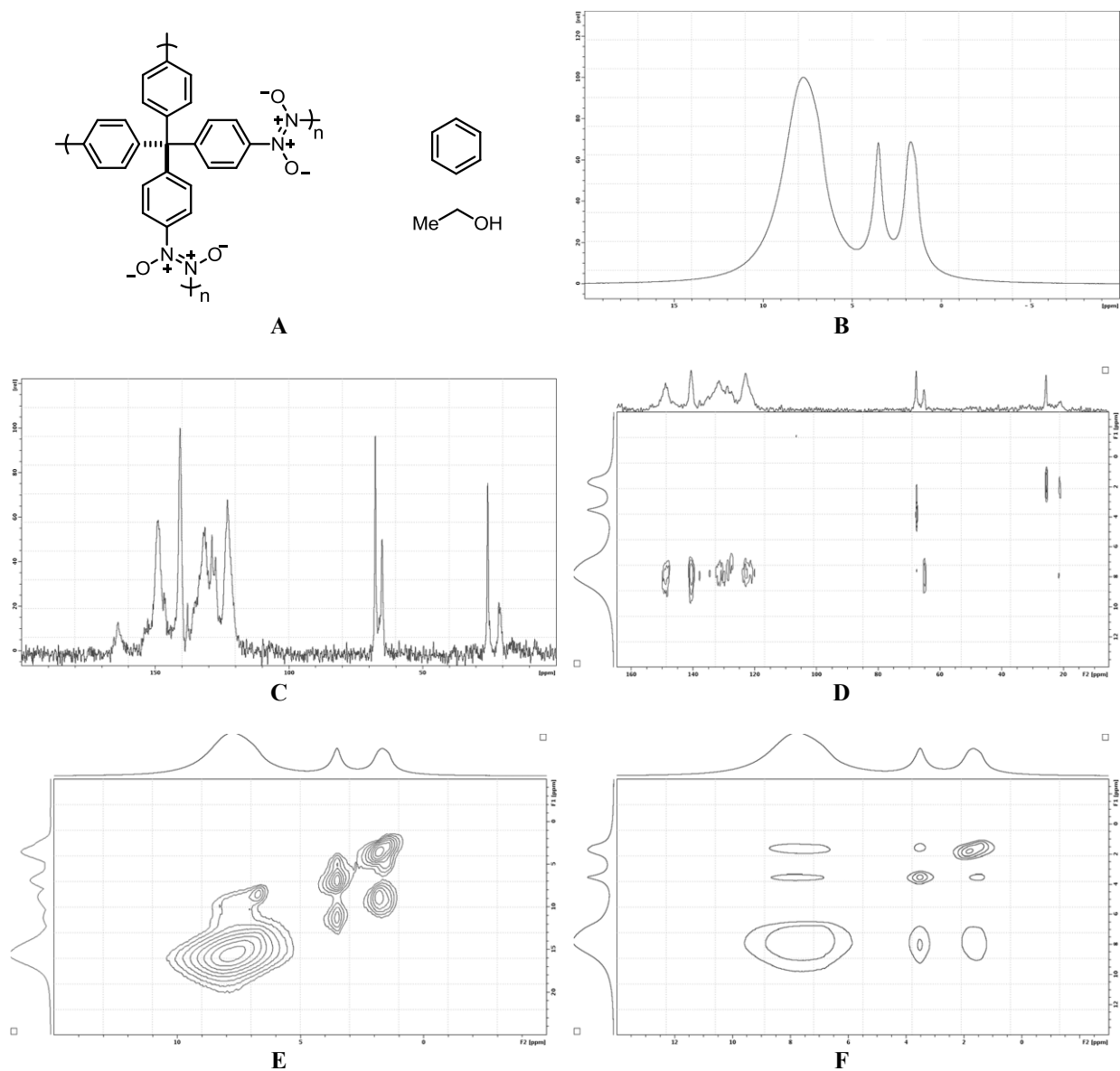
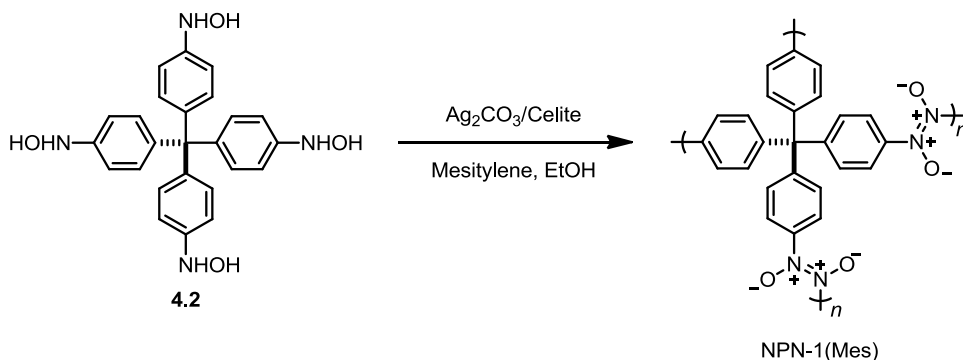


Figure S3. (A) Constituents of NPN-1(PhH). Solid-state NMR spectra of NPN-1(PhH): (B) ^1H MAS; (C) ^{13}C CP-MAS; (D) HETCOR ^{13}C - ^1H CP-MAS (5 ms contact time); (E) BABA ^1H SQ-DQ; (F) NOESY ^1H - ^1H (10 ms mixing time).



NPN-1(Mes). To a solution of tetrahydroxylamine **4.2** (111 mg, 0.250 mmol) in mesitylene (30 mL) and ethanol (20 mL) was added Celite-supported silver carbonate (1.67 mmol/g, 1.20 g, 2.00 mmol). The suspension quickly turned black. The mixture was stirred for 5 min at room temperature and then filtered through a coarse fritted funnel. The green filtrate was then further filtered into an Erlenmeyer flask through a 0.45 μm PTFE filter. The flask was finally sealed with a rubber septum and left undisturbed for 48 h at room temperature to yield yellow crystals of NPN-1(Mes) (66.7 mg, 48%). Elemental analysis calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_{12}$: C, 73.37%; H, 5.07%; N, 10.07%. Found: C, 73.34%; H, 5.07%; N, 10.16%.

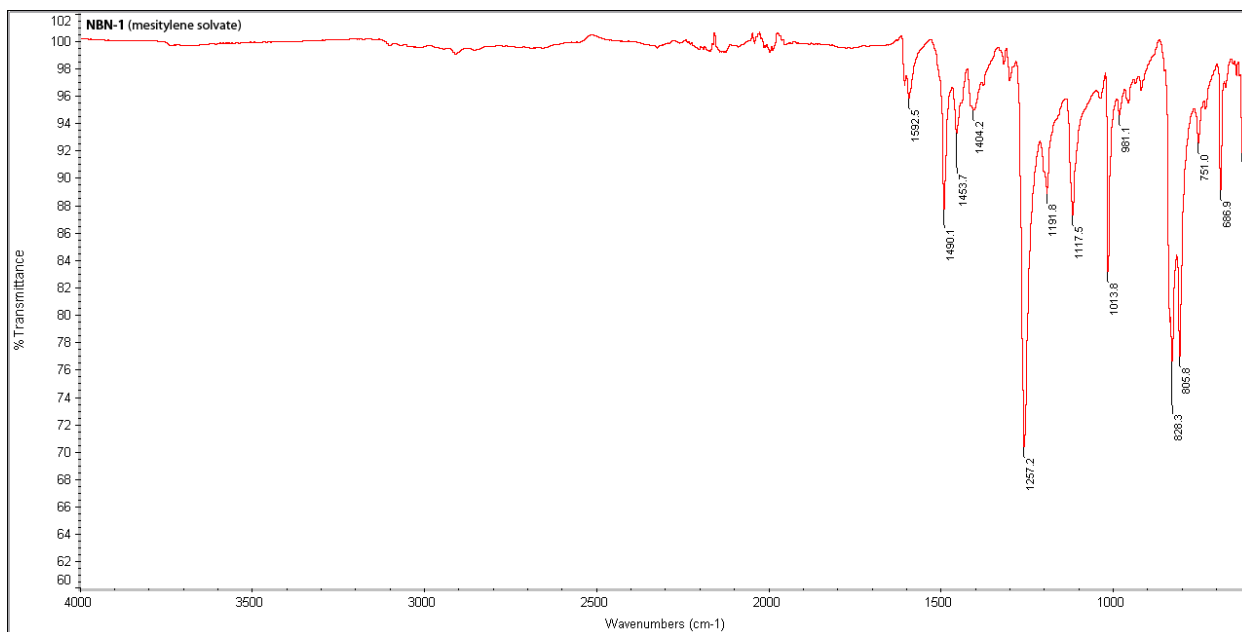


Figure S4. FTIR spectrum of NPN-1(Mes).

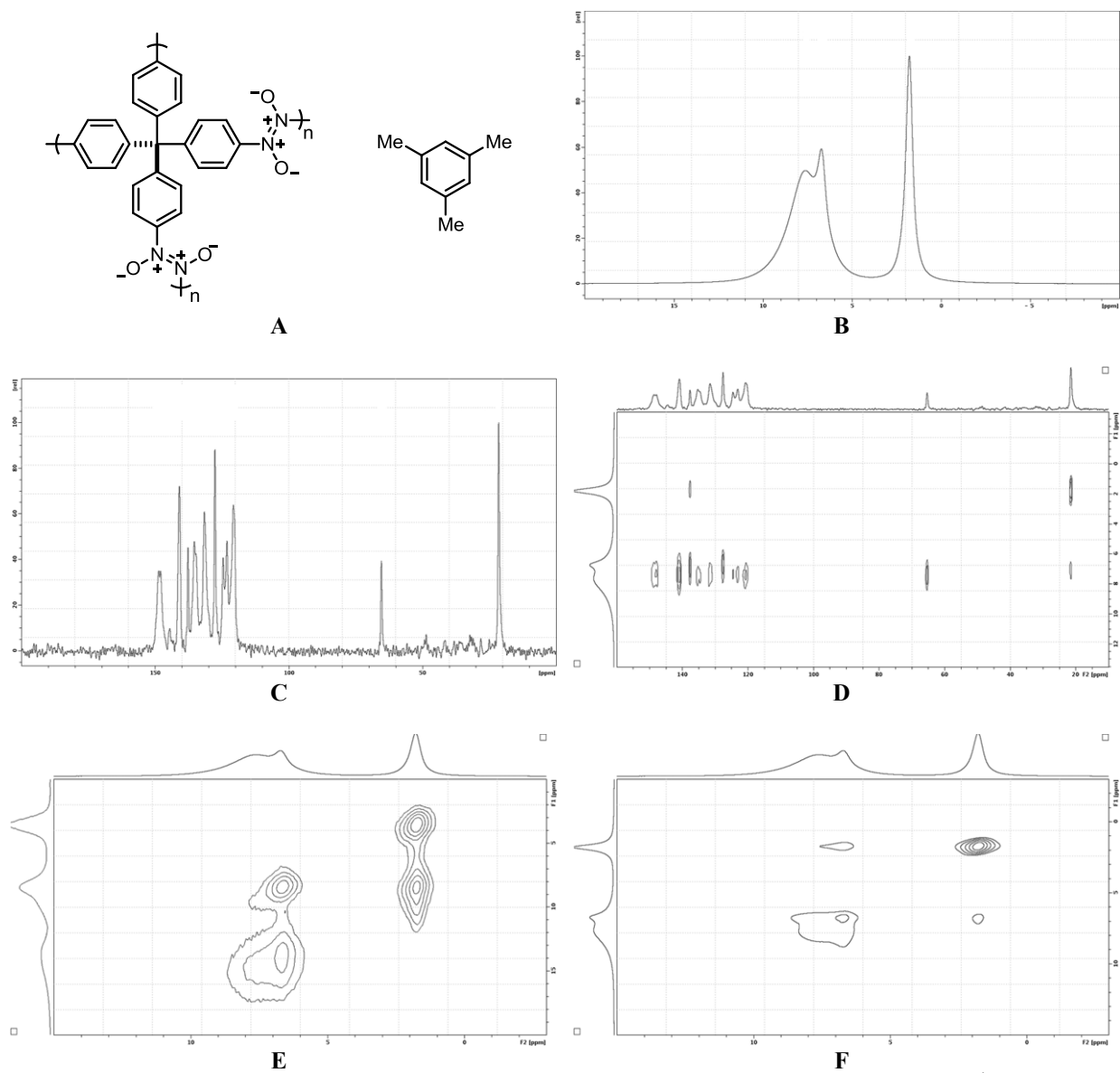


Figure S5. (A) Composition of NPN-1(Mes). Solid-state NMR spectra of NPN-1(Mes): (B) ^1H MAS; (C) ^{13}C CP-MAS; (D) HETCOR ^{13}C - ^1H CP-MAS (5 ms contact time); (E) BABA ^1H SQ-DQ; (F) NOESY ^1H - ^1H (10 ms mixing time).

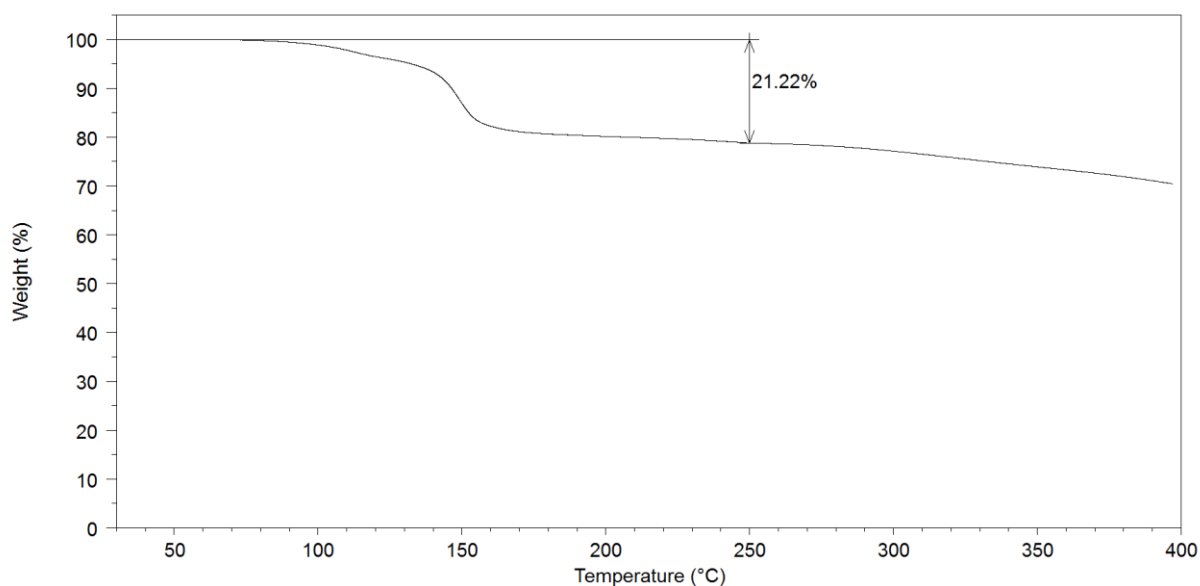
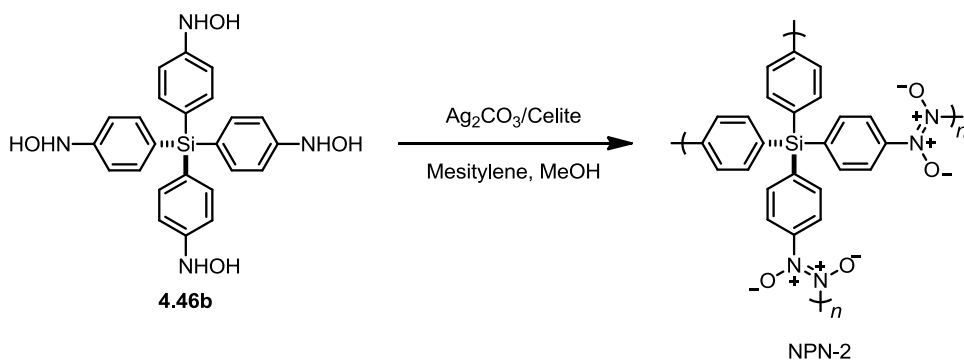


Figure S6. Thermogravimetric analysis (heating rate = 2 °C/min) of fully solvated crystalline NPN-1(Mes).



NPN-2. To a solution of tetrahydroxylamine **4.46b** (115 mg, 0.250 mmol) in mesitylene (18 mL) and methanol (12 mL) was added Celite-supported silver carbonate (1.67 mmol/g, 1.20 g, 2.00 mmol). The suspension quickly turned black. The mixture was stirred for 5 min at room temperature and then filtered through a coarse fritted funnel. The green filtrate was then further filtered into an Erlenmeyer flask through a 0.45 μm PTFE filter. The flask was finally sealed with a rubber septum and left undisturbed for 48 h at room temperature to yield yellow crystals of NPN-2 (89.5 mg, 63%). Elemental analysis calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{Si} \cdot \text{C}_9\text{H}_{12}$: C, 69.21%; H, 4.93%; N, 9.78%. Found: C, 69.34%; H, 4.98%; N, 9.86%.

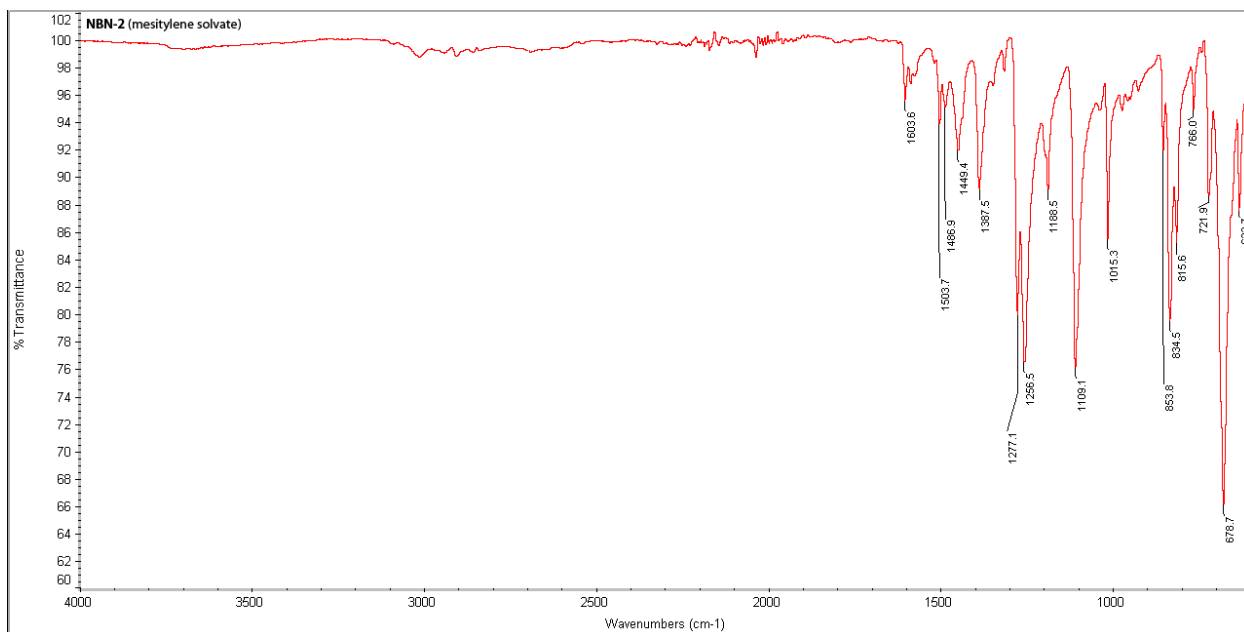


Figure S7. FTIR spectrum of NPN-2.

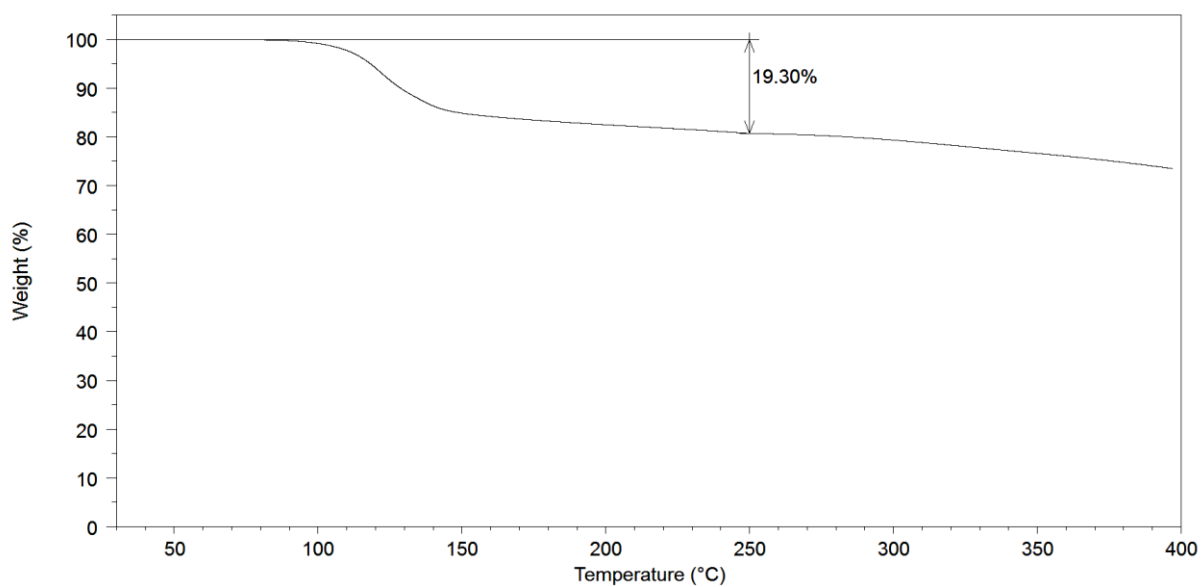


Figure S8. Thermogravimetric analysis (heating rate = 2 °C/min) of fully solvated crystalline NPN-2.

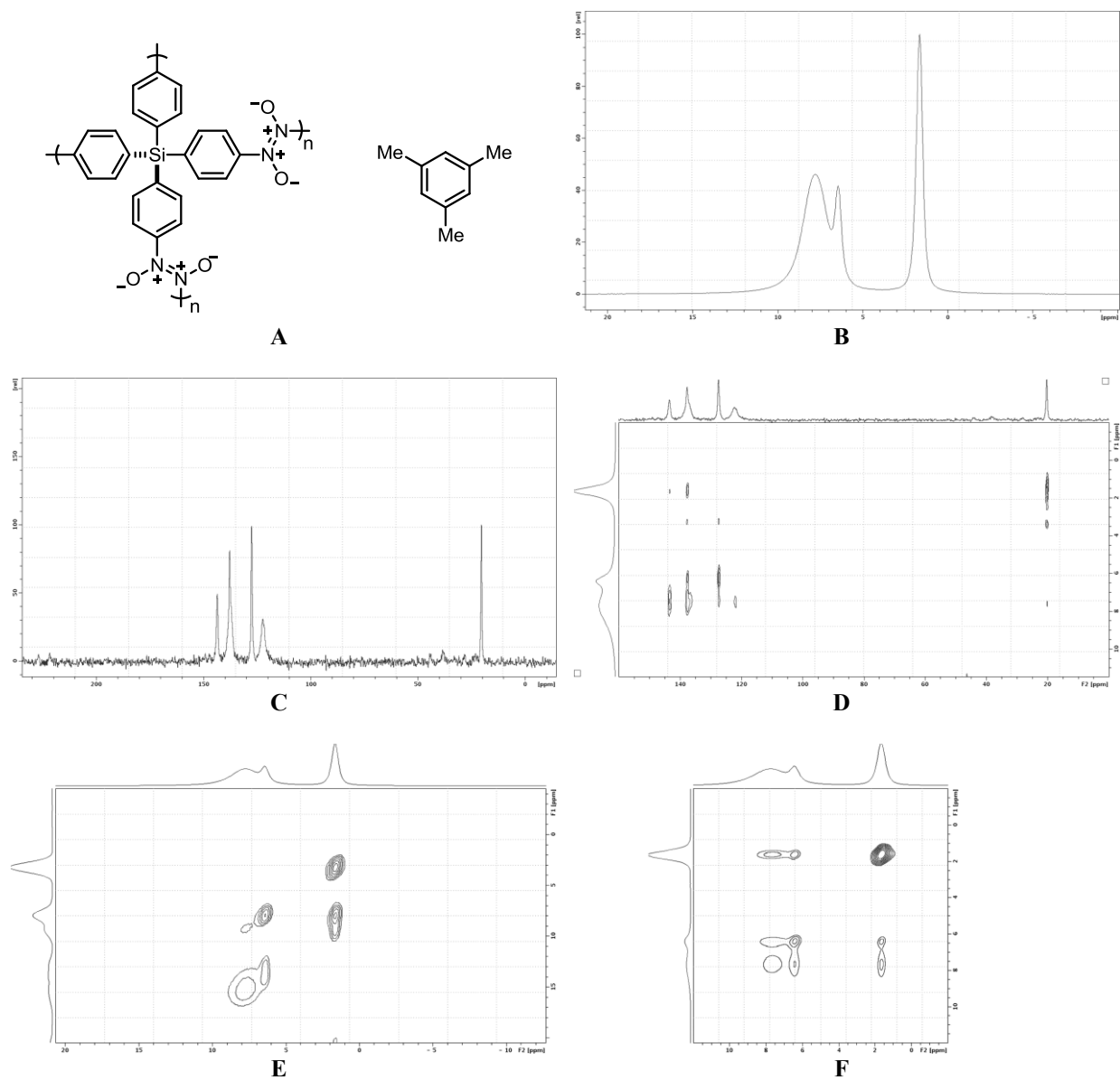
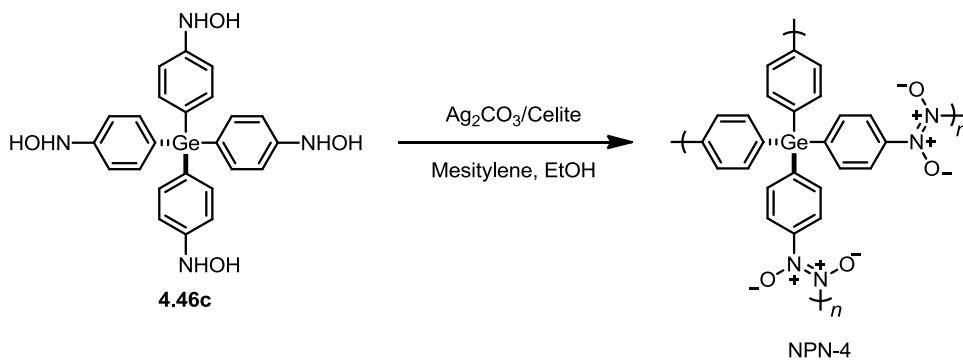


Figure S9. (A) Composition of NPN-2. Solid-state NMR spectra of NPN-2: (B) ^1H MAS; (C) ^{13}C CP-MAS; (D) HETCOR ^{13}C - ^1H CP-MAS (4 ms contact time); (E) BABA ^1H SQ-DQ; (F) NOESY ^1H - ^1H (10 ms mixing time).



NPN-4. To a solution of tetrahydroxylamine **4.46c** (126 mg, 0.250 mmol) in mesitylene (12.5 mL) and ethanol (12.5 mL) was added Celite-supported silver carbonate (1.67 mmol/g, 1.20 g, 2.00 mmol). The suspension quickly turned black. The mixture was stirred for 5 min at room temperature and then filtered through a coarse fritted funnel. The green filtrate was then further filtered into an Erlenmeyer flask through a 0.45 μm PTFE filter. The flask was finally sealed with a rubber septum and left undisturbed for 4 days at room temperature to yield yellow crystals of NPN-4 (28.6 mg, 21%) of composition $(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{GeN}_4\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

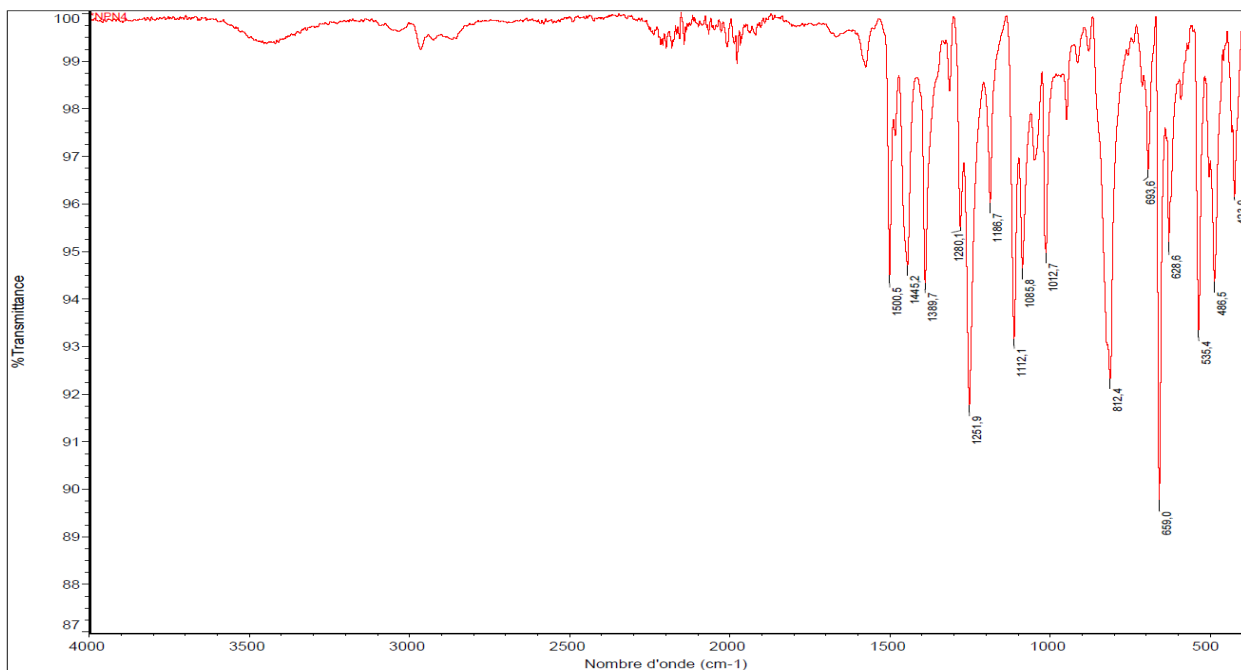


Figure S10. FTIR spectrum of NPN-4.

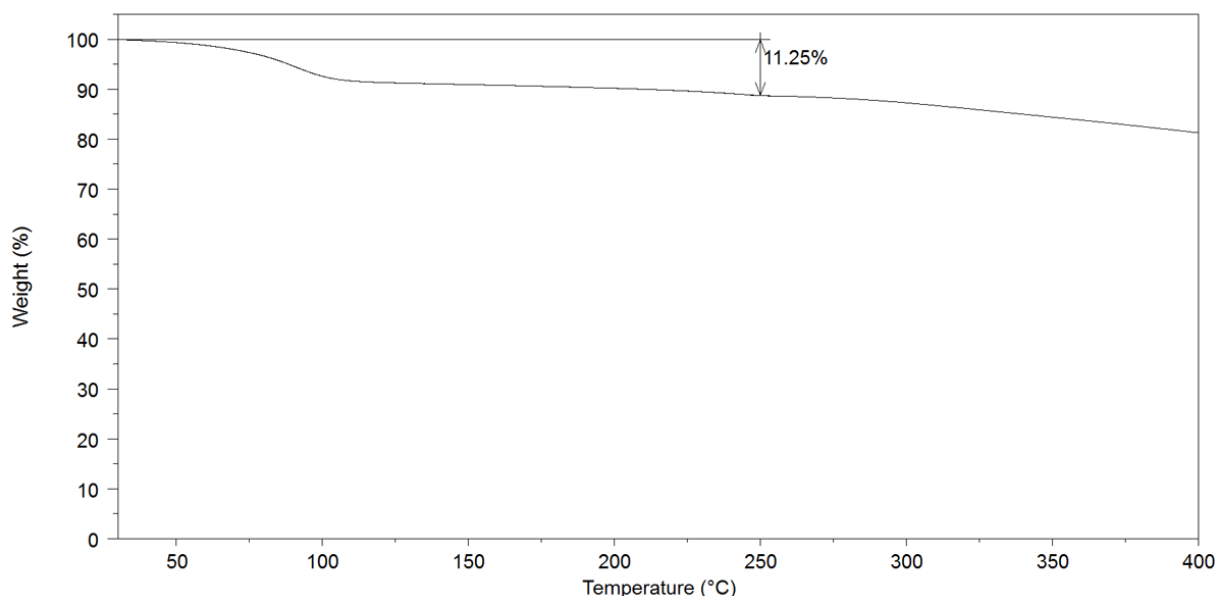
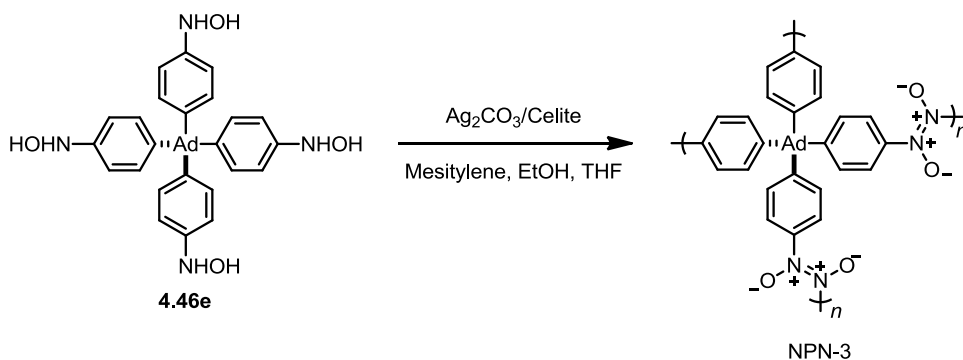


Figure S11. Thermogravimetric analysis (heating rate = 2 °C/min) of fully solvated crystalline NPN-4.



NPN-3. To a solution of tetrahydroxylamine **4.46e** (141 mg, 0.250 mmol) in a mixture of mesitylene (20 mL), ethanol (20 mL), and tetrahydrofuran (10 mL) was added Celite-supported silver carbonate (1.67 mmol/g, 1.20 g, 2.00 mmol). The suspension quickly turned black. The mixture was stirred for 5 min at room temperature and then filtered through a coarse fritted funnel. The green filtrate was then further filtered into an Erlenmeyer flask through a 0.45 μm PTFE filter and was diluted with mesitylene (20 mL) and ethanol (20 mL). The flask was finally sealed with a rubber septum and left undisturbed for one week at room temperature to yield yellow crystals of NPN-3 (73.2 mg, 44%). Elemental analysis calcd for $(\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4)_5 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_{12} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$: C, 75.61%; H, 5.92%; N, 8.40%. Found: C, 75.84%; H, 5.99 %; N, 8.35%.

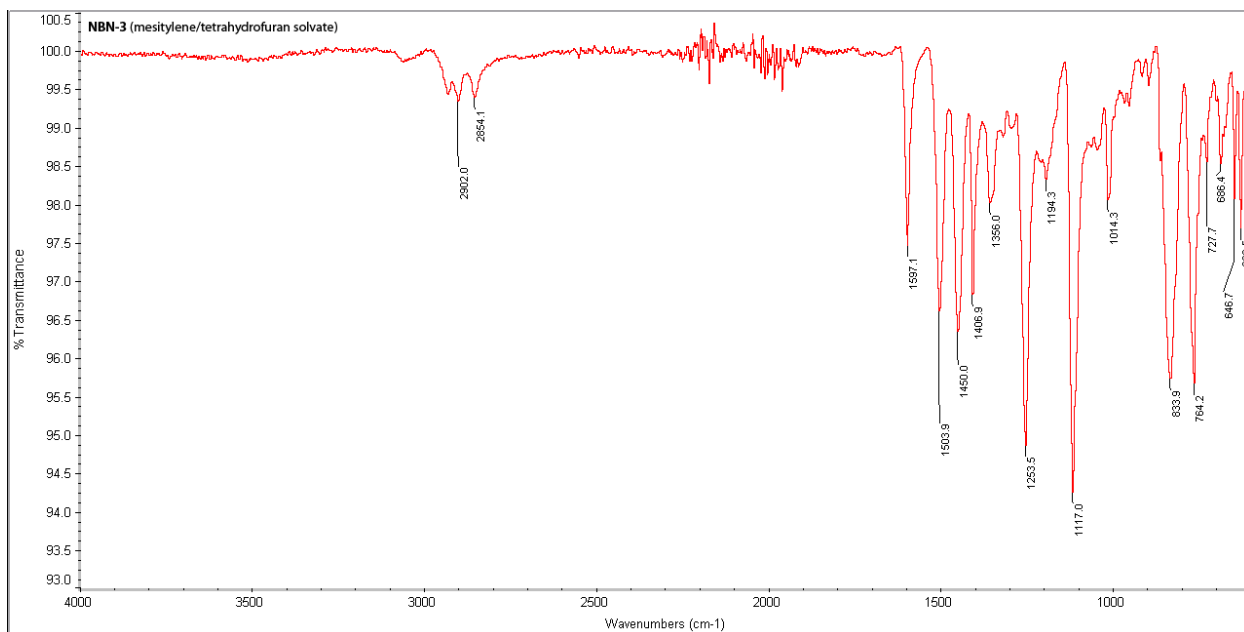


Figure S12. FTIR spectrum of NPN-3.

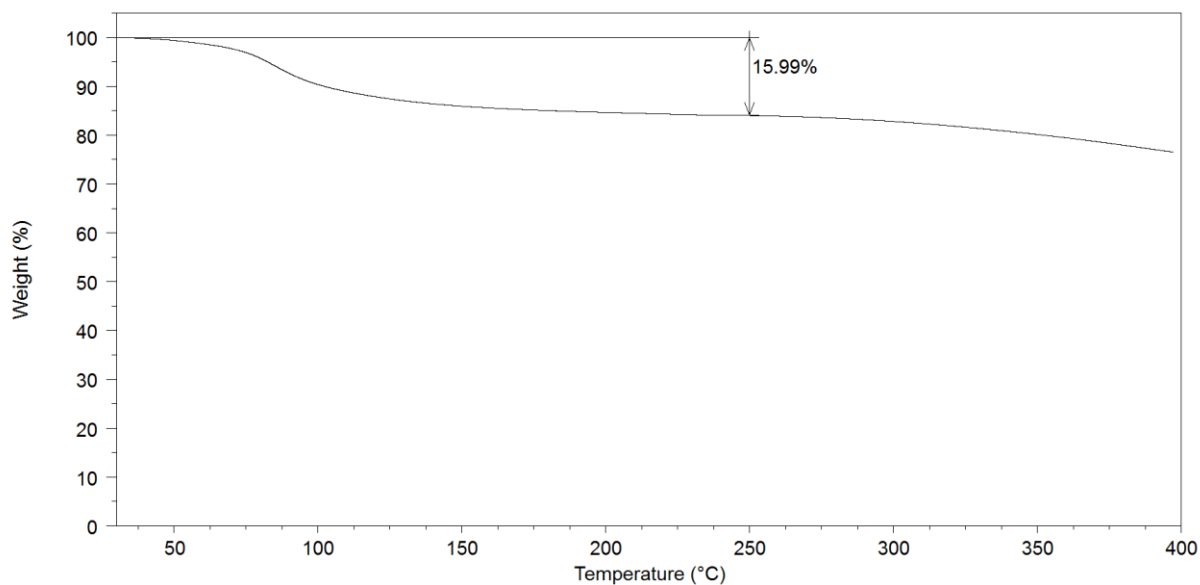


Figure S13. Thermogravimetric analysis (heating rate = 2 °C/min) of fully solvated crystalline NPN-3.

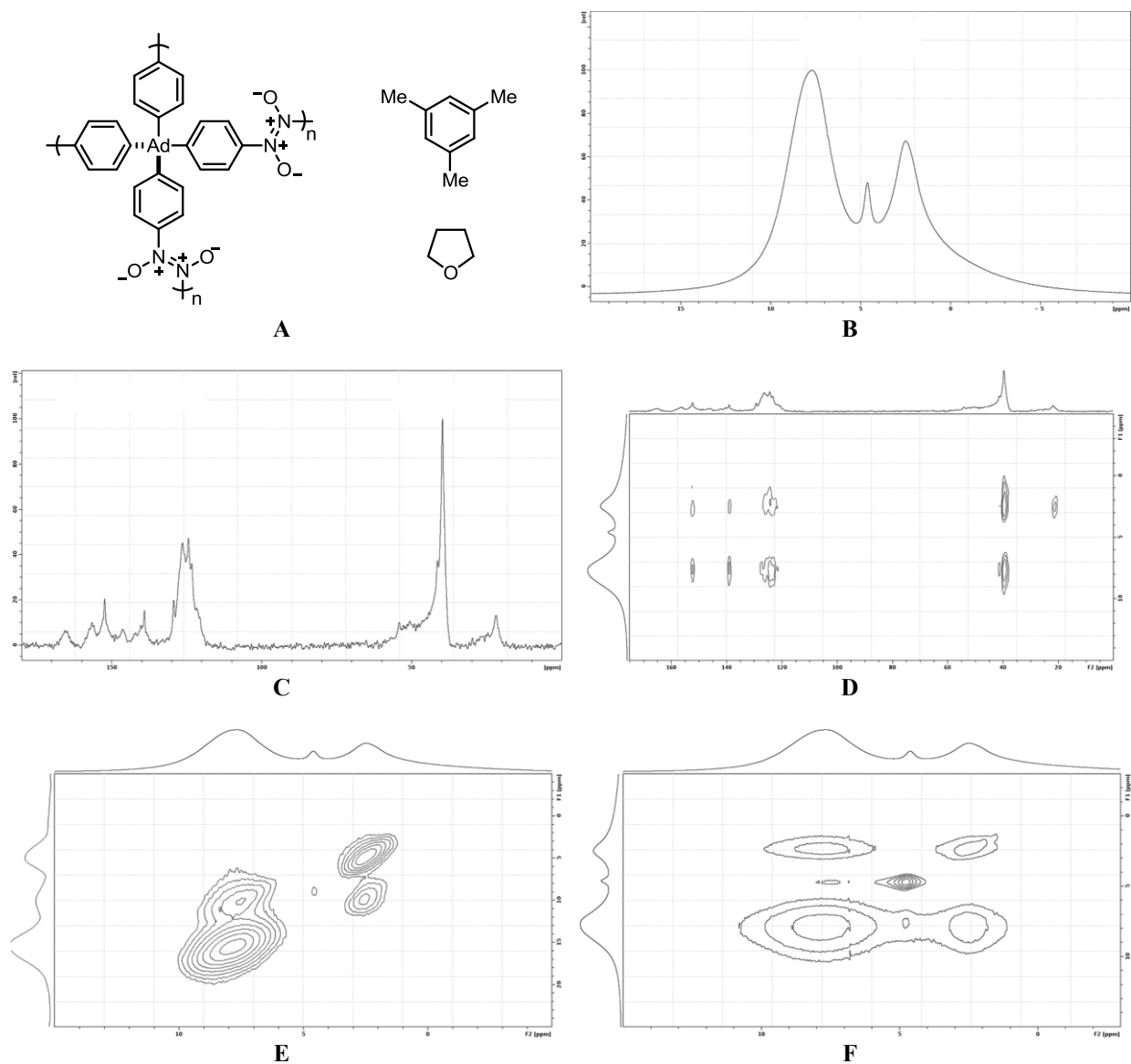


Figure S14. (A) Constituents of NPN-3. Solid-state NMR spectra of NPN-3: (B) ^1H MAS; (C) ^{13}C CP-MAS; (D) HETCOR ^{13}C - ^1H CP-MAS (5 ms contact time); (E) BABA ^1H SQ-DQ; (F) NOESY ^1H - ^1H (10 ms mixing time).

1.3 Analyses by single-crystal X-ray diffraction

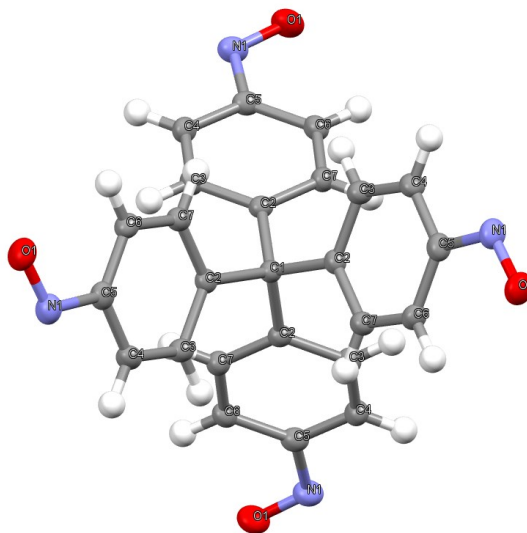


Figure S15. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals of tetrakis(4-nitrosophenyl)methane (**1.13**) grown from benzene/methanol. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of 0.25 Å radius.

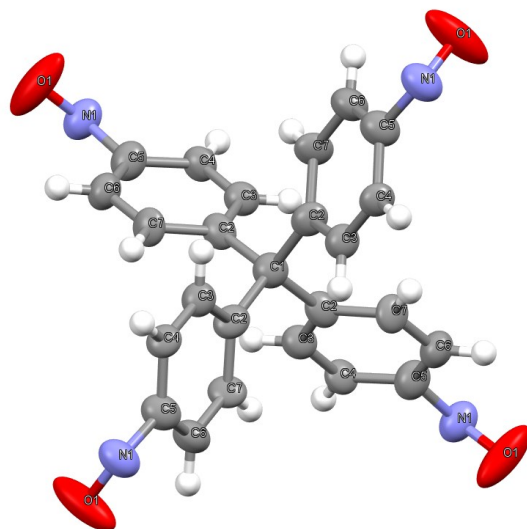


Figure S16. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the partial structure of crystals of NPN-1 grown from mesitylene/ethanol. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of 0.25 Å radius.

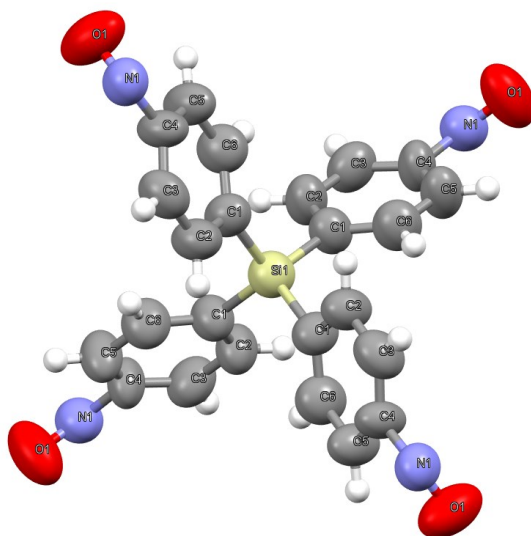


Figure S17. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the partial structure of crystals of NPN-2 grown from mesitylene/methanol. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of 0.25 Å radius.

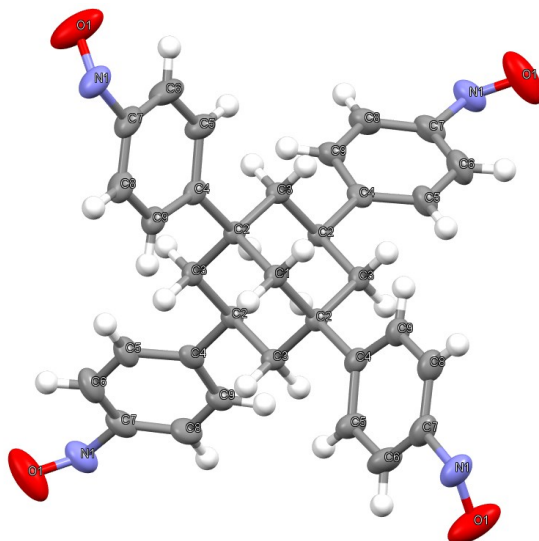


Figure S18. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the partial structure of crystals of NPN-3 grown from mesitylene/ethanol/tetrahydrofuran. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of 0.25 Å radius.

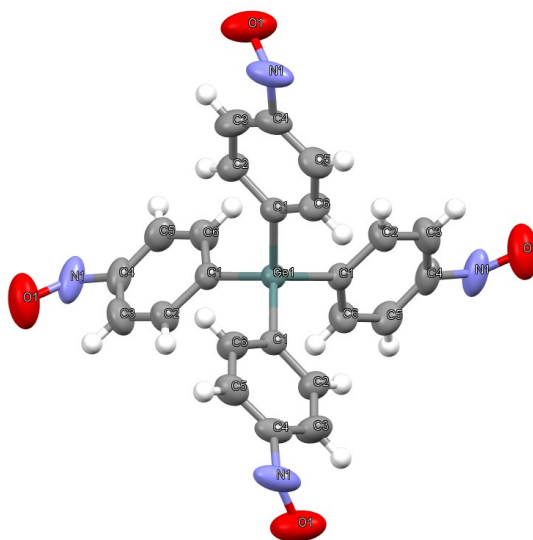


Figure S19. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the partial structure of crystals of NPN-4 grown from mesitylene/ethanol. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of 0.25 Å radius.

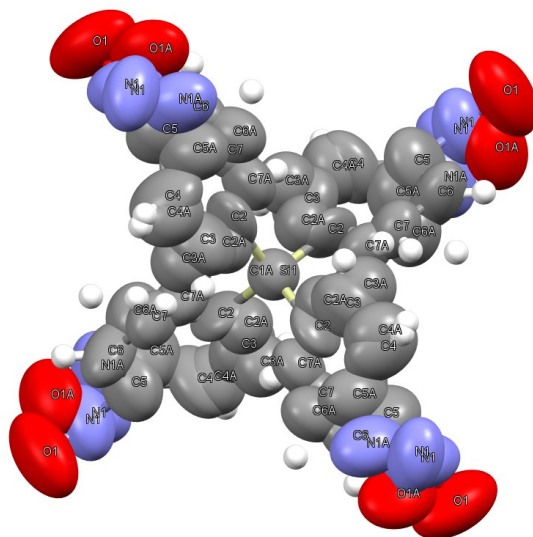


Figure S20. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the partial structure of crystals of NPN-5 grown from mesitylene/methanol. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of 0.25 Å radius.

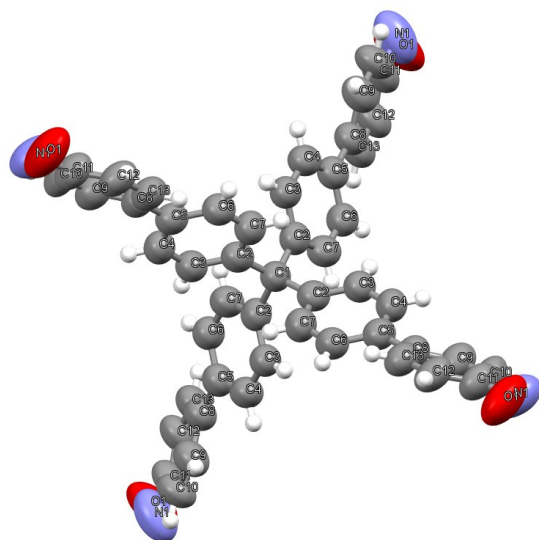


Figure S21. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals of tetranitroso compound **3.8** grown from benzene/tetrahydrofuran/ethanol. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of 0.25 Å radius.

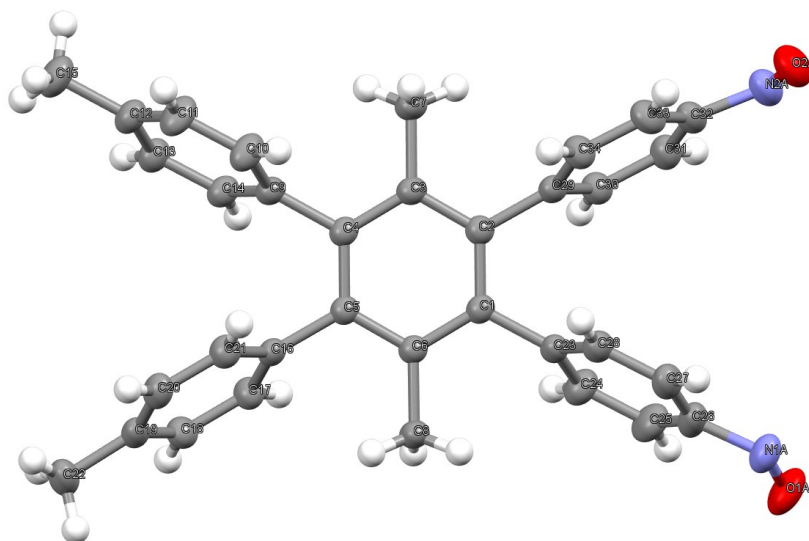


Figure S22. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals of dinitroso compound **5.12** grown from tetrahydrofuran/acetonitrile. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of 0.25 Å radius.

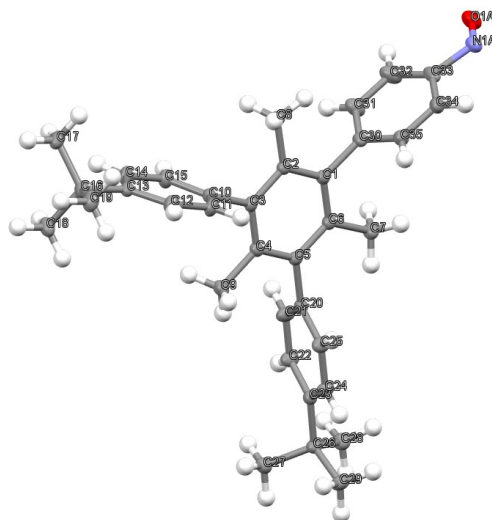


Figure S23. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals of nitroso compound **3.15** grown from chloroform/ethanol. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of 0.25 Å radius.

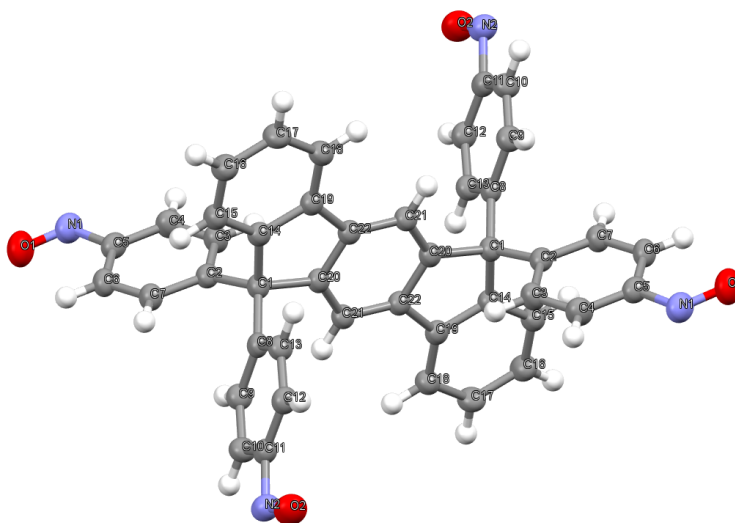


Figure S24. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals of tetranitroso compound **3.23** grown from benzene/tetrahydrofuran/methanol. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of 0.25 Å radius.

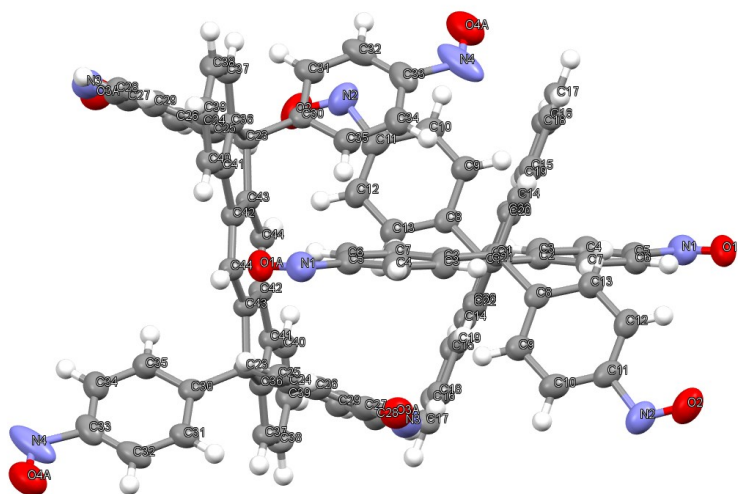


Figure S25. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals of tetranitroso compound **3.23** grown from chloroform/methanol. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of 0.25 Å radius.

1.4 Analyses by X-ray powder diffraction

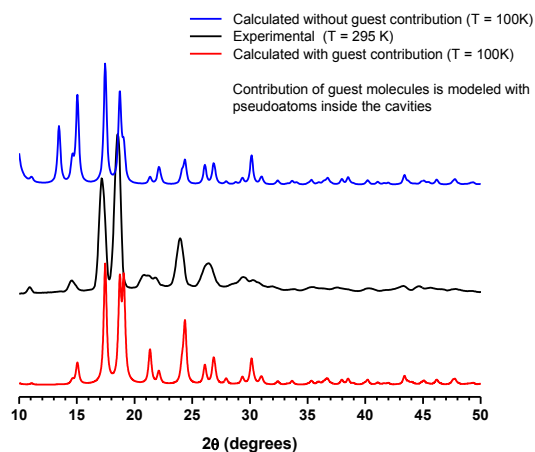


Figure S26. Black: Powder X-ray diffraction pattern of a microcrystalline sample of NPN-1(PhH) measured at room temperature using a Bruker D8 Discover diffractometer. Blue: Calculated powder X-ray diffraction pattern from the crystal structure of NPN-1(PhH) measured at 100 K without any guests included in the cavities. Red: Calculated powder X-ray diffraction pattern from the crystal structure of NPN-1(PhH) measured at 100 K with guests included and modeled as pseudoatoms inside the cavities.

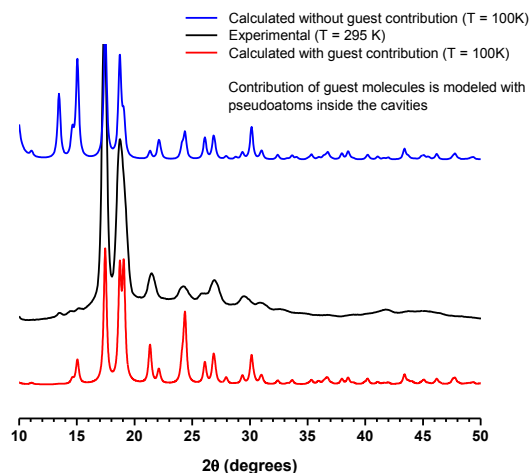


Figure S27. Black: Powder X-ray diffraction pattern of a microcrystalline sample of NPN-1(Mes) measured at room temperature using a Bruker D8 Discover diffractometer. Blue: Calculated powder X-ray diffraction pattern from the crystal structure of NPN-1(Mes) measured at 100 K without any guests included in the cavities. Red: Calculated powder X-ray diffraction pattern from the crystal structure of NPN-1(Mes) measured at 100 K with guests included and modeled as pseudoatoms inside the cavities.

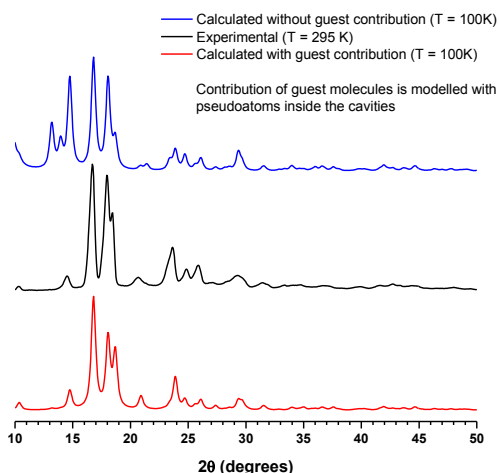


Figure S28. Black: Powder X-ray diffraction pattern of a microcrystalline sample of NPN-2 measured at room temperature using a Bruker D8 Discover diffractometer. Blue: Calculated powder X-ray diffraction pattern from the crystal structure of NPN-2 measured at 100 K without any guests included in the cavities. Red: Calculated powder X-ray diffraction pattern from the crystal structure of NPN-2 measured at 100 K with guests included and modeled as pseudoatoms inside the cavities.

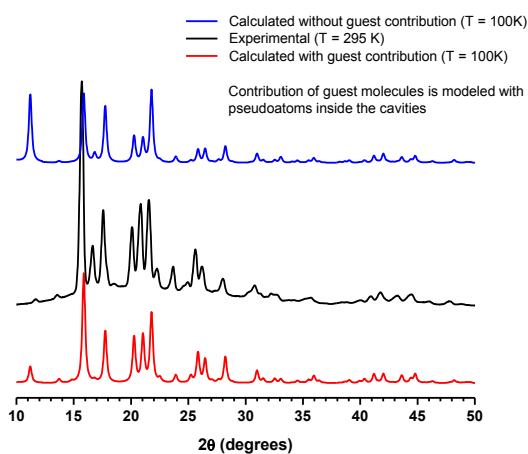


Figure S29. Black: Powder X-ray diffraction pattern of a microcrystalline sample of NPN-3 measured at room temperature using a Bruker D8 Discover diffractometer. Blue: Calculated powder X-ray diffraction pattern from the crystal structure of NPN-3 measured at 100 K without any guests included in the cavities. Red: Calculated powder X-ray diffraction pattern from the crystal structure of NPN-3 measured at 100 K with guests included and modeled as pseudoatoms inside the cavities.

1.5 References

- ¹ Gibson, H. W.; Lee, S.-H.; Engen, P. T.; Lecavalier, P.; Sze, J.; Shen, Y. X.; Bheda, M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3748.
- ² Bruns, D.; Miura, H.; Vollhardt, K. P. C.; Stanger, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 549.
- ³ Rathore, R.; Burns, C. L.; Guzei, I. A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1524.
- ⁴ Chen, Y. K.; Yoshida, M.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9328.
- ⁵ Pham, V. C.; Huh, G.; Kim, J.; Choo, D. J.; Lee, J. Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 1781.
- ⁶ Zhao, Y.; Li, J.; Li, C.; Yin, K.; Yea, D.; Jia, X. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1370.
- ⁷ Fournier, J. H.; Wang, X.; Wuest, J. D. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 376.
- ⁸ Lambert, J. B.; Liu, Z.; Liu, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 1464.
- ⁹ Yang, Y.; Beel, B.; Blümel, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3771.
- ¹⁰ Lu, W.; Yuan, D.; Zhao, D.; Schilling, C. I.; Plietzsch, O.; Muller, T.; Bräse, S.; Guenther, J.; Blümel, J.; Krishna, R.; Li, Z.; Zhou, H.-C. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5964.
- ¹¹ Liu, X.-M.; He, C.; Hao, X.-T.; Tan, L.-W.; Li, Y.; Ong, K. S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5965.
- ¹² Vyas, V. S.; Banerjee, M.; Rathore, R. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6159.
- ¹³ Maly, K. E.; Gagnon, E.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4306.
- ¹⁴ Moorthy, J. N.; Venkatakrishnan, P.; Natarajan, P.; Huang, D.-F.; Chow, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17320.
- ¹⁵ Rathore, R.; Burns, C. L. *Org. Synth.* **2005**, *82*, 30. (b) Fieser, L. F. *Org. Synth.* **1966**, *46*, 44.
- ¹⁶ Eisch, J. J.; Kovacs, C. A.; Chobe, P. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1275.
- ¹⁷ Fuchs, B.; Pasternak, M.; Pazhenchevsky, B. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3443.
- ¹⁸ (a) Misumi, S.; Kuwana, M.; Nakagawa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 135. (b) Barber, H. J.; Slack, R. *J. Chem. Soc.* **1944**, 612.